Série A, N° 2181
N° d'ordre :
3052

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRY BRUSSET

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBONE ET DES CHARBONS MINÉRAUX.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 novembre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL ..... *Président.*
LAFFITTE..... } *Examinateurs.*
WYART ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **BRUSSET.**
Prénom : **Henry.**

Date de la soutenance : 4 novembre 1947.
Numéro d'ordre : 3052. *Série A*, *n°* 2181.

BRUSSET (Henry). — Contribution à l'étude du carbone et des charbons minéraux. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 89 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2181. N° 3052.

BRUSSET (Henry). — Contribution à l'étude du carbone et des charbons minéraux. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 89 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2181. N° 3052.

BRUSSET (Henry). — Contribution à l'étude du carbone et des charbons minéraux. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 89 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2181. N° 3052.

BRUSSET (Henry). — Contribution à l'étude du carbone et des charbons minéraux. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 89 p.

Th Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2181. N° 3052.

Série A, N° 2181
N° d'ordre :
3052

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRY BRUSSET

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBONE ET DES CHARBONS MINÉRAUX.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 novembre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL ..... *Président.*
LAFFITTE..... } *Examinateurs.*
WYART ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
N	T	Mécanique Physique et expérimentale.
FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....		Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique.
GAULT...	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....		Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie Physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVARD.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE

M. PAUL PASCAL

Membre de l'Institut.

Hommage de ma profonde gratitude.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MA FILLE

A MES PARENTS ET AMIS

Affectueux hommage.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. Paul Pascal, membre de l'Institut, professeur de Chimie générale à la Sorbonne et à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, qui a toujours suivi mon travail avec un intérêt bienveillant et qui m'a souvent donné de précieux conseils.

Je tiens également à remercier M. A. Guinier qui m'a fait connaître la technique de la diffusion centrale et qui, ainsi que M. J. Devaux, m'a initié à l'usage des rayons X.

M. le Doyen Pruvost m'a fait parvenir une belle étude pétrographique d'échantillons de houilles, ce dont je lui suis très reconnaissant.

Je remercie enfin mes camarades du laboratoire de Chimie générale et tout particulièrement M. Rossetti, ainsi que le personnel de ce laboratoire, et je ne saurai oublier les concours bienveillants que j'ai reçus de divers côtés, tout particulièrement durant les années de pénurie et de guerre.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBONE ET DES CHARBONS MINÉRAUX

Par Henry BRUSSET,
Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure,
Répétiteur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

PREMIÈRE PARTIE

STRUCTURE DES CORPS SOLIDES ET DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

CHAPITRE PREMIER

LA STRUCTURE DES ÉTATS PHYSIQUES ET LA MOLÉCULE

Le problème de la structure physique

Pendant longtemps la chimie s'est préoccupée des propriétés des corps indépendamment de leur état physique. Toutefois, il est peu à peu apparu un plus grand nombre de cas où il était nécessaire, pour expliquer les phénomènes observés, de tenir compte de l'état physique de la substance.

Ainsi, l'étude des réactions chimiques en phase gazeuse a dû utiliser les données de la théorie cinétique des gaz. L'état gazeux est de tous les états physiques des corps, celui dont l'étude est la plus avancée. De même, l'interprétation de plus en plus précise des phénomènes observés avec les solutions électrolytiques, les solutions colloïdales, les solides, amène à préciser les structures de ces états de la matière.

Certains corps n'existent qu'à l'état solide et tout changement d'état s'accompagne chez ceux-ci d'une profonde modification de structure

et de composition. Aussi, l'explication des propriétés des silicates est beaucoup plus complète quand on tient compte de leur structure de solide et de l'arrangement de leurs atomes dans les cristaux. Les réactions permutoïdes des zéolithes dépendent de l'état de ces solides. Les réactions topochimiques des fibres de cellulose lors de l'action de la soude ou de l'acide nitrique sont directement liées à l'état physique de cette substance. D'ailleurs, les réactions chimiques de la plus grande partie de ces corps qui ne peuvent exister qu'à l'état solide étant « topochimiques » se trouvent étroitement liées à la structure de ces solides et aux modifications de structure qu'elles provoquent.

Enfin on est amené non seulement à préciser l'état d'un volume de matière, mais aussi l'état des surfaces, car le rôle des actions de surface est de plus en plus mis en évidence et entraîne ainsi le développement d'une chimie à deux dimensions. Tout particulièrement le rôle des phénomènes de surface est considérable en chimie colloïdale.

Ainsi la connaissance de la structure des volumes et des surfaces des substances chimiques permet aujourd'hui une meilleure explication des réactions tout particulièrement avec les corps typiquement solides.

Le problème des structures solides

L'étude des solides ne se borne pas actuellement à la seule connaissance qualitative et quantitative des corps constituants, mais encore elle tend à déterminer leur organisation à l'intérieur du solide lui-même, depuis les distances interatomiques jusqu'à l'arrangement que nous présente l'observation visuelle ordinaire. Dans les cas les plus favorables, ce n'est que tout récemment qu'il a été possible de préciser cette architecture atomique à toutes les dimensions allant de l'angström au millimètre.

Nous examinerons d'abord les moyens d'étude et les notions mises en jeu par l'état de ces recherches, puis l'état de ces recherches : structures connues et structures encore recherchées.

Les moyens d'étude

a) *L'étude microscopique* de lames minces ou de surfaces polies et convenablement préparées.

Cette étude permet de montrer que les alliages où les silicates naturels sont en général des agglomérats de petits cristaux. Le pouvoir de résolution descend ainsi un peu au-dessous du micron, jusqu'à 0,2 μ dans les cas les plus favorables. L'observation microscopique, faite généralement sur les bancs métallographiques du type Le Chatelier, permet donc l'observation des hétérogénéités et des

structures cristallines à l'échelle de 10 000 Å. A cette échelle, un certain nombre de substances solides ne paraissent pas cristallines.

b) *L'étude rœntgénographique.* — La diffusion des rayons X traversant une poudre solide donne des raies caractéristiques de la substance cristalline traversée ; on s'est aperçu qu'un très grand nombre de substances étaient cristallisées à petite échelle alors même que l'observation microscopique les montrait amorphes, on obtient toujours au moins quelques raies floues qui indiquent un ordre moyen à petite distance (les charbons sont dans ce cas).

Grâce à divers montages utilisant les rayons X, on peut donc définir en général une maille cristalline élémentaire d'une dizaine d'angströms de côté environ, dont la répétition par juxtaposition suivant les trois dimensions de l'espace forme le cristal. Dans le cas des corps les plus amorphes, on peut, comme pour les liquides, définir au moins un arrangement à très petite distance (quelques angströms).

Ainsi, depuis une vingtaine d'années, on connaît l'arrangement des substances solides à l'échelle de 5 000 à 10 000 Å et à l'échelle de quelques angströms.

Pour avoir une idée de la structure des corps solides, il faut faire la jonction entre ces deux domaines. Dans le domaine des corps bien cristallisés, une première approximation était d'admettre que le motif élémentaire (la maille cristalline), reproduit régulièrement, formait le petit cristal vu au microscope.

Toutefois, même dans les cristaux, les plus simples et apparemment les plus parfaits (métaux, métalloïdes comme le diamant), on eut des raisons de penser que l'arrangement des mailles élémentaires dans le cristal microscopique n'était pas parfait et qu'il existait une structure mosaïque.

c) *Les données diverses de la chimie et de la topochimie.* — C'est-à-dire des renseignements divers complémentaires sur la forme et la structure des molécules, sur les réactions chimiques respectant l'état solide ou le modifiant peu, par réaction sur place dans le solide et appelées encore réactions « topochimiques ».

La notion de molécule

La notion de molécule occupe une place importante dans la chimie classique : toutefois, l'étude des solides nous amène à préciser les limites de validité de cette notion.

La molécule est la plus petite partie de matière possédant les propriétés réactives de la substance considérée ; elle est formée par un assemblage d'atomes ayant une certaine cohésion, et, à l'intérieur de

la molécule les liaisons atomiques ont des directions précises. La réalité des molécules apparaît particulièrement dans les gaz où elles forment les particules élémentaires dont l'agitation confère au gaz ses propriétés propres. A l'intérieur d'une molécule, les atomes possèdent une organisation particulière et on a pu préciser les positions et les distances des atomes et même parfois la répartition des densités électroniques. On a pu mesurer et peser les molécules. Et cette notion s'introduit actuellement dans l'étude des gaz et des liquides.

Examinons maintenant le cas des solides.

Dans un cristal de benzène, la molécule apparaît nettement comme un ensemble d'atomes régulièrement placés et plus énergiquement liés entre eux qu'avec les atomes voisins n'appartenant pas à la même molécule. La maille cristalline élémentaire est formée par l'arrangement de quelques molécules.

Les cristaux d'un grand nombre de substances organiques à petites molécules sont de ce type.

Prenons maintenant le cas des métaux purs, la maille élémentaire n'est qu'un empilement d'atomes ou d'ions (il n'existe que quelques modèles pour de tels arrangements). On ne peut définir de molécules pour ces corps. Les gaz sont des vapeurs monoatomiques.

L'atome seul apparaît avec une individualité et il n'y a aucun intérêt à parler de molécules dans ce cas.

Dans les cristaux de sels, tels que les chlorures alcalins, on trouve des empilements réguliers d'ions d'espèces différentes, mais un ion Na n'est pas particulièrement lié à un seul ion Cl. Le symbole NaCl représente seulement le plus simple élément de périodicité pondéral qui, répété n fois, représente la masse de l'échantillon considéré. L'élément de périodicité cristalline est la maille élémentaire qui ne fait nullement apparaître de molécule NaCl, c'est-à-dire des ensembles où les deux éléments Na et Cl sont plus étroitement liés qu'avec tous les éléments voisins. Pour de tels corps, il y a un élément de périodicité chimique et pondéral et une maille élémentaire cristalline, mais pas de molécule, à moins de considérer comme telle toute portion de cristal parfait.

Il en sera de même pour des corps cristallisés plus complexes tels que les silicates naturels qui doivent être considérés typiquement comme solides, car leur fusion amène généralement leur transformation et le refroidissement du produit obtenu ne les reproduit pas. Pour ces corps, on peut définir un élément de composition chimique et pondérale et un élément de structure cristalline ; cette deuxième caractéristique étant souvent beaucoup plus importante pour représenter et expliquer leurs propriétés. Ces corps sont bien des solides types, où l'élément de périodicité cristalline offre une représentation plus riche que la formule chimique ; celle-ci, d'ailleurs, ne peut

représenter de molécule inexistante mais plus simplement le plus petit élément de périodicité pondéral.

Il existe un autre groupe de substances solides où figurent de grands ensembles atomiques : ce sont les corps tels que les fibres de cellulose, les hauts polymères, les gommes, les bakélites et les matières plastiques synthétiques. En général, on ne peut ni fondre ni vaporiser ces corps sans modifications de constitution : tout particulièrement, il n'est généralement pas possible de fondre réversiblement ces solides et d'obtenir par solidification du liquide obtenu, le solide ou la même substance chimique qu'au départ. Certaines parties des charbons appartiennent à ce groupe.

Toutefois, lorsque ces corps peuvent passer en solution vraie dans certains solvants, on peut encore parler de molécules : ce sont les particules de substances isolées dans la solution vraie au milieu des molécules de solvant. Avec les hauts polymères, on peut suivre l'accroissement progressif de la molécule avec le degré de polymérisation ; la fusibilité, la volatilité et la solubilité de la substance diminuant avec l'augmentation du poids moléculaire. Il arrive un moment, lorsque la taille de la molécule est trop grande, où fusibilité, volatilité et solubilité disparaissent ; il n'est plus alors possible de séparer deux assemblages moléculaires : on ne pourra alors parfois que peptiser des paquets hétérodispersés de tels ensembles. On atteint alors la limite de validité de la notion de molécule. On ne peut parler de molécules que si on peut définir un ensemble d'atomes défini en position et nature, où les liaisons atomiques sont plus solides qu'avec un atome de la matière environnante.

On voit tout de suite la difficulté qui se présente, avec nos moyens actuels, pour vérifier la condition précédente.

On ne peut plus parler de molécules lorsqu'il n'est plus possible de dissoudre le corps ou de prouver que dans le solide il n'existe pas de chaînes continues de valences principales liant sans interruption les atomes d'un élément important de volume. Dans le cas où des liaisons de valences principales lient un important ensemble d'atomes, il n'est plus sûr que l'on puisse trouver un grand nombre d'édifices strictement identiques et il n'est plus sûr que l'on puisse en définir les limites en étendue. On est alors en présence d'un édifice tridimensionnel d'atomes donnant une substance typiquement solide : une supermolécule (résultat déjà rencontré avec les silicates ; mais avec des différences dans les modes de liaison de valence et surtout dans le fait qu'il n'y a généralement plus de périodicité aussi régulièrement reproduite que dans les silicates). Ce sont de telles substances qui forment l'humine des charbons et nous allons proposer une image de première approximation de ces matières.

Enfin nous devons signaler que dans ces substances organiques,

soit naturelles, soit synthétiques, des ensembles atomiques très divers existent et rendent les analyses encore plus difficiles.

Toutefois nous avons vu que l'on pouvait distinguer dans de telles substances :

1° De grosses molécules, isolables en particulier par mise en solution et ne différant des molécules ordinaires que par la taille et le poids (cas des polymères de poids moyens).

2° Des molécules formant des matières presque toujours solides mais où on peut arriver à définir des ensembles distincts de la substance voisine et identiques à un grand nombre d'autres ensembles (molécules des fibres de cellulose).

3° Des substances à liaisons tridimensionnelles typiquement solides et auxquelles parfois ne correspondra aucun autre individu strictement identique (supermolécules des bakélites et de l'humine de houille).

Les principales structures solides

Les métaux et le diamant donnent des cristaux souvent assez beaux pour être connus avec précision, tant à l'échelle du micron qu'à l'échelle de la maille cristalline. Cette maille cristalline où la position des atomes est parfaitement définie en direction et position (à 0,01 Å près), se répète indéfiniment dans l'élément de cristal parfait, dont l'arrangement mosaïque récemment mis en évidence forme le cristal optiquement observable.

Dans les alliages métalliques, le problème est généralement presqu'aussi avancé, mais, évidemment peut présenter des cas particuliers de dispersions de phases que l'on commence maintenant à pouvoir résoudre.

Pour un grand nombre de sels et silicates cristallisés on possède des renseignements aussi précis sur la position des atomes dans la maille cristalline, seul le désordre mosaïque est encore à l'étude.

Mais avec les substances organiques à grosses molécules, le problème de la structure, bien qu'également très important, est généralement très peu avancé, car on est généralement en présence de substances mal cristallisées ou même amorphes. Il n'est généralement pas possible de définir optiquement un état cristallin. Seuls les rayons X révèlent un état plus ou moins cristallin variant depuis les assez beaux cristallites de cellulose et de quelques polymères fibreux ou linéaires jusqu'au grossier arrangement de faible étendue des gelées et aux diagrammes analogues à ceux des liquides.

Rappelons toutefois que pour les liquides les rayons X ont permis de déceler un ordre à très petites distances, et, selon les résultats expérimentaux actuels, les liquides organiques formés de molécules

anisotropes présenteraient une association cybotaxique, c'est-à-dire formeraient de petits paquets pseudo-cristallins.

Ainsi l'étude des états physiques apparaît comme indispensable pour mieux expliquer les phénomènes chimiques. Ces problèmes sont particulièrement importants dans la chimie des substances organiques fortement polymérisées ; mais le peu de résultats acquis dans ce domaine nécessite de bien préciser les points de départ et les notions de base.

CHAPITRE II

RÉACTION DES SOLIDES

Nous pouvons distinguer les réactions en surface ou dans la zone superficielle et celles qui se produisent dans la masse même du solide.

Réaction en surface

Un grand nombre de corps solides baignant dans une phase susceptible de réagir avec le solide est l'objet d'actions de surface. Les réactions de surface sont très importantes avec les corps très divisés donc doués d'une grande surface.

a) Lorsqu'il y a réaction chimique proprement dite, on peut observer les différents cas suivants :

1. Le produit de cette réaction de surface se sépare du solide, donnant lieu à une diminution progressive de celui-ci ; on est en présence d'une véritable dissolution chimique : c'est le cas de l'attaque du sodium par l'eau, de l'attaque d'un métal dans certaines substances acides ou salines, de la combustion du carbone, etc...

2. Le produit de la réaction adhère au solide mais permet le passage de l'agent de réaction et sa perméabilité permet à la réaction de se poursuivre.

3. Le produit de la réaction adhère au solide et le protège en supprimant le contact solide-réactif. La réaction s'arrête alors : c'est le cas de la passivation de certains métaux par les acides oxygénés concentrés et de l'oxydation de l'aluminium à l'air.

La combustion du carbone avec l'oxygène est une réaction de surface et les si importantes mesures de réactivités des carbones et des charbons sont des études cinétiques de la réaction (1).

4. Le produit de la réaction demeure à la surface où il réagit à son

tour ultérieurement en libérant la surface, sans perte de corps solide : c'est le cas en particulier des réactions intermédiaires dans la catalyse hétérogène qui donnent naissance à des composés de surface à courte vie.

Il est d'ailleurs assez difficile de distinguer ce cas du précédent pour un grand nombre de phénomènes ; et il est fort probable qu'il existe des cas intermédiaires entre ces deux types extrêmes d'effets de surface.

Dans le cas des réactions de surface, la masse même du solide demeure inaltérée tant au point de vue de sa composition chimique qu'au point de vue de sa structure. Ce qui montre bien que la masse même n'a pas pris part à la réaction.

Par contre, le rôle de la surface est souvent facilement montré par l'influence des facteurs étendue et état de la surface sur différentes caractéristiques de la réaction, parmi lesquelles la vitesse.

b) Il existe un cas où la réaction de surface, au lieu d'entraîner la production d'un composé défini, se borne à une fixation superficielle d'un corps par une liaison beaucoup plus fragile que la liaison de covalence ; il y a alors adsorption. Cette fixation en surface d'un corps étranger joue un très grand rôle dans la catalyse hétérogène et tout particulièrement dans les propriétés du carbone qui est susceptible de prendre des états très divisés ; l'adsorption par le carbone divisé présente une grande importance d'où l'emploi industriel des carbones divisés (charbons actifs, charbons décolorants, etc...).

De plus, les phénomènes d'adsorption jouent un très grand rôle dans les colloïdes ; ainsi s'expliquent certains phénomènes de teinture. Enfin, on explique la constitution d'un bon nombre de solutions colloïdales, de colloïdes minéraux, comme formée de particules composées d'un très petit cristal de métal ou d'oxyde peptisé par une couche ionisée de corps adsorbés (ainsi l'acide stannique est formé de petits cristaux de SnO_2 peptisés par des ions stanniques).

c) Il arrive que le solide, sans donner lieu à une réaction chimique, se disperse dans la phase environnante. C'est la dissolution d'un sel dans l'eau, du sucre dans l'eau, d'un cristal de naphtaline dans de l'essence, etc., très analogue à la sublimation d'un solide dans un gaz (iode, etc.). Là encore le solide restant n'est nullement modifié dans sa masse. Il disparaît par action de surface.

Réactions dans la masse même du solide

Il existe tout un autre groupe de réactions de solides : ce sont les réactions qui se produisent dans la masse même du solide. Il y a alors modification de l'état solide préexistant ; cette modification s'accompagne généralement d'une déformation de l'état solide anté-

rieur allant jusqu'à un gonflement et même un changement d'état cristallin.

Ces phénomènes de réactions dans la masse sont très typiques de l'état solide et sont appelés réactions topochimiques. Ces réactions se produisent très souvent avec les corps colloïdaux et dans les hauts polymères, mais on observe des réactions de ce genre avec des corps bien cristallisés, comme les métaux ou les silicates naturels cristallisés (2).

Dans ce groupe se rangent la diffusion de l'hydrogène dans les métaux, les phénomènes d'oxydation du fer par l'oxygène (3), où des radiomicrographies ont montré que la diffusion du gaz dans la masse solide entraîne la formation d'une gamme d'états différents, allant depuis la solution solide jusqu'aux composés définis. Avec les silicates cristallisés, signalons les réactions topochimiques des zéolithes (4) et les modifications topochimiques d'un type de silicate où un métal remplace partiellement un autre métal, selon les conditions de volume atomique ou ionique, tout en gardant le même motif cristallin.

Dans le domaine du carbone et de la cellulose, qui nous intéresse plus particulièrement, les réactions à l'intérieur même de la phase solide sont nombreuses; parmi celles qui ont fait l'objet d'études détaillées nous signalerons la formation des oxydes graphitiques et le gonflement du graphite (5), (6), la nitration de la cellulose et la gélification des nitrocelluloses par l'acétone (7) ainsi que l'hydratation de la cellulose (8).

Nous noterons aussi que ces réactions en phase solide présentent un grand intérêt en géologie; Perrin et Roubault en signalent un certain nombre (9).

Solutions solides et pseudo-composés définis

Il arrive souvent qu'un corps se disperse dans le solide en allant occuper certaines positions particulières, ainsi les groupes NO_3 dans la nitration vont remplacer par éthérification les groupes oxydriles des fonctions alcooliques, ou encore, une molécule d'acétone va fixer sur un groupe NO_3 dans l'action de l'acétone sur les nitricelluloses. Au début, ces éléments de réactifs, souvent des molécules de réactifs, après avoir pénétré dans le solide, vont se fixer au hasard sur certaines des positions possibles qu'ils doivent occuper et forment ainsi une sorte de solution solide du réactif dans le corps réagissant: c'est-à-dire une dispersion irrégulière. Peu à peu lorsque la réaction topochimique se prolonge, on arrive à ce que toutes les places possibles soient garnies et on obtient des ensembles comprenant des proportions définies de corps solide et de réactif; mais on a toujours

une seule phase solide dont les propriétés et les caractéristiques se modifient progressivement au fur et à mesure du développement de la réaction. Il importe donc, pour bien suivre et connaître une telle réaction de connaître l'état initial du solide (et tout particulièrement sa structure) et de déterminer les positions que va occuper le réactif ainsi que les modifications qu'entraîne cette réaction dans le solide. Il convient de noter à quel état de structure et à quel stade de la réaction correspondent les étapes essentielles de la réaction et les transformations qui en résultent.

L'un des meilleurs procédés que nous ayons actuellement pour connaître l'architecture des corps à l'échelle atomique et pour en suivre les modifications à cette échelle est l'étude des modifications enregistrées sur les clichés de diffusion fournis par les rayons X, d'où l'emploi de cette méthode en corrélation avec l'analyse chimique et l'étude d'autres propriétés chimiques et physiques du solide pour résoudre les problèmes topochimiques précédemment indiqués.

Réactions des molécules et des macromolécules

Le fait que le réactif ne va occuper les positions de réaction que progressivement dans le solide correspond seulement au fait que la vitesse de réaction est observable et n'est pas infinie, c'est-à-dire encore que la réaction n'est pas instantanée. Dans les réactions entre petites molécules, c'est-à-dire entre petits ensembles faiblement liés entre eux, il résulte de chaque réaction individuelle la production d'une nouvelle molécule petite, donc séparable de l'ensemble et caractérisable. Par contre, dans un solide formé de grands ensembles moléculaires, une réaction individuelle n'introduit qu'une faible modification de l'ensemble et évidemment, la réaction se poursuit aux emplacements susceptibles de réagir selon les lois du hasard en modifiant progressivement l'ensemble et souvent en déformant progressivement la structure sans qu'on puisse séparer diverses phases.

Divers types de réactions topochimiques

Comme nous l'avons vu dans notre étude de la notion de molécule, deux notions sont nécessaires pour la connaissance des solides cristallins métalliques ou ioniques : ce sont la composition chimique ou élément de périodicité chimique et pondéral, que traduit la formule chimique, et la structure ou élément de périodicité spatiale, qu'indique la maille cristalline. Pour les grands assemblages organiques colloïdaux, l'élément spatial correspond à l'organisation de la molécule dans l'espace, de plus au-dessus de l'architecture moléculaire existe

le cristallite puis la micelle. Et les éléments de structure doivent être définis à ces différentes échelles pour ces corps solides.

Ces deux éléments, composition élémentaire et organisation spatiale, sont donc les deux paramètres fondamentaux des réactions dans la phase solide.

On aura quatre groupes de réactions du solide. Mais dans l'organisation spatiale des gels il faudra parfois considérer deux degrés : les éléments micellaires à l'échelle de 50 à 100 Å et les éléments cristallins et moléculaires souvent à plus petite échelle.

1° Réactions qui conservent la composition et la structure.

2° Réactions qui conservent la composition mais non la structure.

3° Réactions qui conservent la structure mais non la composition.

4° Réactions qui modifient composition et structure.

Ce sont également ces facteurs de structure et de nature des ions que fait intervenir Benard dans sa classification des réactions dans l'état solide (2).

Examinons chacune de ces catégories de réactions :

1° *Les réactions qui conservent composition et structure* peuvent être :

a) des réactions de surface que nous avons analysées au début de ce chapitre et qui n'affectent pas la masse même du solide ;

b) des phénomènes d'allotropie de deuxième espèce tels que la transformation du fer α en fer β vers 770° où la modification des sels d'ammonium à basse température que révèle la constante diélectrique. Dire qu'il existe de telles réactions dans la masse du solide revient à dire que dans certains cas, composition et structure ne suffisent pas à définir le solide.

2° *Les réactions qui conservent la composition mais non la structure* peuvent être :

a) Tout d'abord les nombreuses réactions d'allotropie cristalline ordinaire ou de première espèce : transformation du fer α en fer γ, du soufre octaédrique en soufre prismatique, du diamant en graphite, de la cellulose ordinaire en cellulose mercerisée, de la kératine α en kératine β, du caoutchouc ordinaire en caoutchouc étiré, etc... ;

b) Les réactions ordre-désordre, tels que les réarrangements à petite distance or-cuivre ;

c) Les regroupements de phases finement dispersées tels que le groupement du cuivre dans le binaire cuivre-aluminium de certains duraluminiums.

Dans ce type encore se range le vieillissement de précipités colloïdaux et de gels par cristallisation et grossissement des grains et micelles ;

d) La polymérisation de substances déjà solides (transformation de bakélite A en bakélite B).

3° *Les réactions qui conservent la structure mais non la composition :*

a) Les réactions d'insertion sans déformation de la maille cristalline; ainsi sont les réactions permutoïdes présentées par les zéolithes (4);

b) Certaines décompositions à température peu élevée. Il se produit dans certains cas un départ de substances, sans que la structure de la matière restante soit différente de celle de la substance initiale.

Ainsi sont la déshydratation du gypse (10) à température inférieure à 200°, la décomposition du chlorosulfure de mercure (11) et, nous le verrons au chapitre VI, la décomposition par la chaleur de la cellulose à température inférieure à 300° (12).

A côté de ces types se trouvent des réactions qui conservent la structure tout en modifiant un peu les paramètres.

Ainsi un grand nombre de solutions solides conservent la structure du corps pur mais la substitution ou l'insertion d'une autre substance de volume voisin et susceptible de former une solution solide entraîne seulement une modification des paramètres variant progressivement avec le pourcentage de la deuxième substance.

4° *Les réactions qui modifient à la fois composition et structure.* — Il existe un grand nombre de telles réactions qui modifient plus ou moins profondément les éléments initiaux du solide :

a) Dans le gonflement de certains gels sous l'action d'un solvant tel que le gonflement de la nitricellulose par l'acétone, l'insertion d'acétone diminue la symétrie du cristallite et dilate le solide et ses paramètres, mais l'organisation solide générale se maintient ;

b) On trouve des réactions où la modification est plus profonde, la structure est plus fortement modifiée, mais certains plans principaux de la structure précédente se conservent : ce sont les plans de plus forte densité.

Ainsi sont l'oxydation du graphite en oxyde graphitique, la nitration de la cellulose en trinitricellulose, l'oxydation du cuivre en oxyde cuivreux ;

c) D'autres réactions modifient encore plus complètement structure et composition.

Ainsi la calcination de la cellulose à une température supérieure à 320° (14), la calcination du saccharose, la dissociation de l'oxyde ferreux en fer et oxyde magnétique ; un très grand nombre de dissociations thermiques de solides sont de ce type ;

d) Enfin, avec les corps macromoléculaires il arrive qu'après une variation continue de l'organisation spatiale se produise un effondrement de la structure par changement d'état, telle est la gélification des nitrocelluloses.

Caractère d'une étude topochimique

On s'efforce donc de caractériser le point de départ et les points de transformation particuliers atteints dans la réaction ; ainsi, les points de pseudo-composés définis, les points de changement d'état cristallin, les points de changement d'état physique.

Par ailleurs, on étudie la filiation entre les différents états et les différentes structures caractéristiques au cours de l'évolution progressive entraînée par la réaction.

En particulier, on recherche les éléments invariants et on suit la modification des autres.

Les caractères topochimiques ainsi mis en valeur s'appuient sur des structures, mais ont une valeur indépendante de la structure particulière envisagée.

Les rayons X sont un moyen d'étude particulièrement adapté à la localisation des réactions au sein de la structure et on tâche ainsi de faire comme dit M. Mathieu une « topographie des changements ».

Enfin nous devons noter le rôle important joué par le volume atomique des éléments dans les études de solides.

En effet ce volume, très caractéristique pour un élément donné, permet d'apprécier la zone d'encombrement de la molécule ou encore la zone où le champ de force de la molécule interdit la pénétration d'un atome ou d'une molécule étrangère. L'utilisation simultanée des dimensions de la maille cristalline et des volumes atomiques a permis de résoudre des problèmes de structure moléculaires (15).

Dans les réactions topochimiques on voit que ces dimensions restent constantes et les variations de paramètres cristallins tiennent à des espacements ou à des modifications d'orientation des groupements atomiques.

Ainsi dans son travail sur la nitrocellulose M. Mathieu (7) constate que l'absorption d'acétone par la nitrocellulose entraîne une variation continue d'une distance réticulaire de 6,93 à 10,7 Å sous l'effet d'une inclusion de molécules d'acétone entre les chaînes de nitrocellulose.

Topochimie et isomérie

Lorsque la réaction topochimique a lieu sur des solides formés de très grosses molécules, elle fait apparaître un très grand nombre de nouvelles variétés moléculaires par suite du grand nombre possible d'états de saturation incomplète : ainsi une grosse molécule contenant 200 positions de réaction donnera naissance à un nombre très élevé de dérivés ayant réagi 50 fois et égal au nombre de combinaisons C_{200}^{50}

de 50 positions réactives parmi les 200 ; ce que l'on peut désigner par le symbole C_{200}^{50} et qui vaut :

$$\frac{200!}{50!\ 150!}.$$

Toutefois vu le très grand nombre d'isomères ainsi produits et leur très grande analogie, on préfère les étudier d'un point de vue topochimique et ne pas chercher à les séparer et étudier séparément. Pourtant on doit concevoir qu'avec les grosses molécules on est en présence d'une source considérable d'isomères du point de vue de la chimie classique.

Et alors réapparaît sous un aspect nouveau le problème de la solution et du composé défini débattu entre Berthelot et Proust au début du siècle dernier, à propos de la loi des proportions définies. Il est certain que dans certains cas la réaction topochimique apparaît comme une succession de mélanges de composés définis différents. Alors que le liquide provenant du mélange d'éthanol et d'acide acétique contient toujours quatre sortes de molécules quelles que soient les proportions des constituants, des nitrocelluloses contiennent des molécules diverses selon les proportions d'azote combiné : l'analogie avec une solution qui explique le terme de solution solide ne réapparaît qu'au stade radical NO_2 et chaînes polysaccharidiques.

La dispersion de ces groupements est également soumise aux lois du hasard entre emplacements réactifs mais les liaisons sont des liaisons de covalence principale et chacune implique une formation de molécule différente.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Guérin. — *Le problème de la réactivité des combustibles solides*, Dunod 1945.
2. J. Benard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 511.
3. Mme Michel, Benard et Chaudron. — *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 175.
4. J. Wyart. — *Thèse Paris*, 1933.
5. U. Hoffmann, A. Frenzel. — *Berichte*, 1930 [5], **63**, 1548.
6. U. Hoffmann, A. Frenzel et Czalan. — *Ann. Chem.*, 1934, **1**, 510.
7. M. Mathieu. — *Thèse Paris*, 1936.
8. G. Champetier. — *Thèse Paris*, 1933 ; *Ann. de Chimie*, 1933, **20**, 5.
9. R. Perrin et M. Roubault. — *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 5e série, Pétrographie, 1937 et 1939.
10. Faivre et Chaudron. — *C. R.*, 1944, 219.
11. J. Lamure. — *Thèse Paris*, 1947.
12. H. Brusset. — *C. R.*, 1947, **224**, 1356.
13. A. Guinier. — *Thèse Paris*, 1939.
14. H. Brusset. — *C. R.*, 1947, **224**, 1356.
15. Brasseur. — *Les rayons X et leurs applications*. Desoer, Liége, 1945.

CHAPITRE III

MACROMOLÉCULES ET SUPERMOLÉCULES

Une étude de la notion de molécule nous a montré qu'il existe des solides où la molécule apparaît nettement, tandis que, pour d'autres solides, ce sont d'autres groupements qui jouent le rôle fondamental.

Si nous nous limitons aux substances organiques, nous sommes en présence d'atomes unis par des covalences et ainsi nous trouvons une stabilité moléculaire qui subsiste dans les changements d'états.

Nous distinguerons :

a) Les solides formés de corps à petites molécules, tels que le naphtalène ou l'anthracène, ainsi que les solides formés de petits ions, tels que les acétates alcalins, etc...

b) Les solides formés de molécules possédant, au moins dans une direction, une grande dimension.

L'étude de la structure des solides formés de petites molécules organiques ou de petits ions organiques a été résolue par l'étude rœntgénographique dans un certain nombre de cas et la molécule ou ion organique y apparaît avec son individualité propre. Ces solides sont formés par l'arrangement régulier des molécules ; il arrive souvent que ces arrangements soient assez simples pour qu'un petit nombre de molécules forment la maille cristalline.

On constate que les distances entre atomes d'une même molécule sont bien inférieures aux distances entre atomes de deux molécules distinctes. Les distances interatomiques intramoléculaires ont des valeurs très constantes pour un mode de liaison donné. Les distances extramoléculaires minimum ont souvent des valeurs voisines. Nous nous limiterons ici à l'étude des solides qui ne sont pas de petites molécules.

Différents types de grandes molécules

Dans ces substances organiques, on peut distinguer divers stades de complexité. La taille de l'assemblage élémentaire permet de distinguer :

a) Les assemblages moléculaires ;

b) Les supermolécules ;

et d'autre part, la constitution interne de l'assemblage élémentaire conduit à distinguer :

a) Les solides résultant de la polymérisation d'une molécule simple.

b) Les solides résultant de la polycondensation d'un nombre élevé de petites molécules ou de la polymérisation de grands ensembles atomiques.

La première classification est basée sur la possibilité de fractionner en molécules définies ou du moins sur la possibilité de déterminer l'existence d'ensembles atomiques limités et liés par des valences principales.

Les assemblages moléculaires correspondent aux solides où l'on peut définir des molécules. Les supermolécules ne sont plus individualisables.

Dans le premier chapitre, nous avons analysé la notion de molécule, précisé son sens et ses limites de validité. La caractérisation de l'état moléculaire peut présenter des difficultés variables selon les cas. Ainsi, parmi les solides formés de grandes molécules individualisables, nous citerons les paraffines de haut poids moléculaire contenant 30 à 40 atomes de carbone par molécule et les polyoxyméthylènes particulièrement étudiés par Staudinger et ses collaborateurs. Ces polyoxyméthylènes sont des corps du type $R-O-(CH_2O)_n-R'$ où R et R′ sont de petits radicaux. Tout particulièrement, les diacétates et les diméthyléthers des polyoxyméthylènes ont été étudiés. Ces corps étant séparables par fractionnement, on a pu caractériser des molécules et leur étude a été facilitée.

Les protéines sont parfois solubles et ont pu dans certains cas être fractionnées. Elles ne sont ni distillables ni fusibles ; mais la solubilité sans modification fondamentale de la substance permet de caractériser encore des molécules, on a pu les faire cristalliser dans certains cas et on a pu déterminer leur poids : en particulier, grâce aux travaux de Svedberg, par ultracentrifugation, ou par ultrafiltration comme le fait Grabar.

Les polysaccharides forment un autre groupe de grandes molécules. Certains dérivés de la cellulose (esters cellulosiques) sont assez faciles à dissoudre et à résoudre à l'état moléculaire, au moins en solution étendue, car en solutions concentrées des paquets de molécules de tailles diverses ont tendance à se former. Par contre, certaines formes telles que la cellulose sont déjà plus difficiles à caractériser au point de vue moléculaire. En effet, ce corps n'est ni distillable ni fusible, on ne peut individualiser de molécules que par dissolution ou par une étude de la structure du solide montrant l'existence d'ensembles atomiques limités, liés par des liaisons principales de valence : ceci a d'ailleurs pu être fait pour la cellulose en combinant l'étude de la chaîne avec l'étude et la caractérisation chimique des extrémités. L'examen de la mise en solution de la cellulose et en particulier la détermination du poids moléculaire montre la très grande difficulté

qui s'est présentée pour avoir une solution de molécules identiques les unes aux autres, et aux molécules originelles. On a facilement des produits d'hydrolyse correspondant à de plus petites molécules, ou des paquets de molécules associées correspondant à des ensembles plus lourds que la molécule de cellulose et ainsi il n'a pas été possible d'arriver à des résultats satisfaisants par ces méthodes.

Enfin il existe des solides où il n'est plus possible d'opérer de transformation d'état physique sans destruction irréversible des propriétés chimiques de la substance. Les méthodes d'étude des solides *in situ* ne permettent pas d'y préciser et d'y déterminer les limites du domaine de liaison valentielle atomique. Ces solides essentiellement « typiquement solides » sont les substances les plus mal connues ; ce sont eux qui constituent les bakélites, l'ébonite, l'humine de la houille et de nombreuses autres substances. Ce sont des ensembles que nous appelons supermolécules.

Avec l'accroissement de l'assemblage et de la complexité il est possible de passer progressivement d'un type à l'autre de ces solides.

Ainsi avec les polyoxyméthylènes on voit disparaître avec l'accroissement de l'assemblage atomique la distillabilité, la solubilité, la fusibilité, puis la facilité de caractérisation chimique dans le solide même.

Les supermolécules apparaissent donc bien avec des caractères propres dans ce groupe généralement appelés de « grosses molécules » ou de substances organiques colloïdales. Mais il est apparu depuis longtemps que le terme « colloïdal » s'appliquait à un ensemble de substances (qui d'ailleurs pourraient présenter un autre état dans certains cas) très vaste et qu'il était bon d'y faire des distinctions entre certaines familles assez différentes et n'ayant généralement comme similitude que la grandeur de l'ensemble atomique.

Ainsi on a distingué, comme le propose Gillet (5) :

a) Les colloïdes composés, tels que les particules colloïdales d'oxyde ferrique, d'acide stannique, d'or colloïdal formées d'un petit cristal peptisé par une couche ionique dont les ions adhérents au cristal sont souvent chimiquement proches de la substance ainsi dispersée.

b) Les colloïdes d'association comme les savons, certaines matières colorantes organiques, les résinates, les humates alcalins, où les grands ensembles colloïdaux dépendent de la nature du solvant et de la concentration et peuvent se résoudre par le jeu de ces seuls facteurs en petites molécules dissoutes.

c) Les « grosses molécules » dont nous venons de signaler certains exemples.

Dans ce groupe des « grosses molécules », nous proposons de distinguer les vraies « grosses molécules » encore individualisables au

point de vue moléculaire et les « supermolécules » qui sont des édifices atomiques fermement liés encore plus étendus que les précédentes.

Il est possible que le progrès des moyens d'observation permette de saisir les limites de ces ensembles et amène à en résoudre certains. Toutefois nous ferons remarquer qu'avec l'accroissement du nombre des atomes s'accroît le nombre d'isomères possibles ; celui-ci arrivera à s'approcher du nombre d'Avogadro rendant alors très improbable la rencontre d'un grand nombre de mêmes édifices atomiques ; or si l'on veut continuer à parler de molécules avec un sens encore voisin du sens habituel, il est nécessaire de parler d'individus identiques entre eux.

Enfin nous remarquerons qu'il est arrivé que le perfectionnement des moyens d'observation fasse retrouver des caractères auparavant inobservables ; il n'en reste pas moins que ces caractères apparaissent à une autre échelle et cela entraîne des modifications importantes des propriétés qui lui sont associées.

Ainsi, les rayons X ont permis de déceler une structure cristalline dans beaucoup de substances optiquement amorphes. A une petite échelle ces substances amorphes sont donc cristallisées, toutefois il n'en reste pas moins que certaines propriétés les différenciaient des substances bien cristallisées en gros cristaux, et qu'à certains points de vue importants elles méritent des études séparées. Aussi pourra-t-il arriver que certaines substances supermoléculaires soient ramenées à un des types précédents mais leurs caractères propres subsisteront et différencieront même ces supermolécules des autres espèces auxquelles on pourra les rattacher.

Polymères et polycondensats. — On peut étudier et classer les « grosses molécules » à un autre point de vue. On peut étudier de quels groupements sont faits les grands assemblages organiques.

Dans l'étude précédente des grands assemblages atomiques organiques, nous avons examiné les dimensions de l'ensemble. Dans cette étude nous allons examiner la structure interne.

Parmi les grosses molécules et les supermolécules, les plus simples sont celles qui sont des polymères d'un même groupement ou des dérivés simples d'un tel polymère. On peut alors en donner une formule globale du type : A_n ou $R-A_n-R'$, n étant le degré de polymérisation du groupe A. Du type A_n sont les polyoxyméthylènes $(CHO)_n$, les polymères de l'indène, les polymères de l'acétate de vinyle, les polymères du butadiène, de l'isoprène, etc...

Du type $R-A_n-R'$ sont de nombreux corps extrêmement peu différents au point de vue structural ; les paraffines linéaires $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$; les diesters de polyoxyméthylènes, la cellulose, etc...

Le fait que ces corps sont entièrement ou presque entièrement formés d'un même motif justifie le terme de polymère. Le motif élémentaire de polymérisation joue un rôle important tant au point de vue chimique qu'au point de vue structural. Souvent c'est ce qui est le mieux connu du polymère ; ainsi dans les polysaccharides la plupart des réactions étudiées sont des réactions du sucre élémentaire, et ce groupe élémentaire apparaît dans l'étude aux rayons X. Dans le cas de corps purs, comme cela se rencontre avec de grandes paraffines, on obtient l'espacement dû aux molécules et celui dû à l'élément de polymérisation. Dans la cellulose, la période qui apparaît aux rayons X est due uniquement à l'élément de polymérisation et la grandeur des molécules n'apparaît plus.

De même, si on opère avec des mélanges assez complexes de paraffines, la périodicité due aux molécules disparaît et seule la périodicité due à l'élément de polymérisation subsiste.

Un autre point de vue que l'on peut envisager et qui joue un rôle important dans la connaissance de ces corps est la solidité de la liaison entre les éléments de polymérisation. Lorsqu'elle est très solide, comme dans le cas de la liaison C — C des paraffines, il est extrêmement difficile de briser la molécule en éléments plus simples et, lorsqu'on l'a produite, la brisure affecte très irrégulièrement ces liaisons, par contre, lorsque les liaisons valencielles entre éléments de polymérisation peuvent être rompues; cet élément apparaît facilement et un grand pas est fait dans la connaissance du polymère.

C'est le cas des liaisons C — O entre restes de collobiose ou de glucose, à l'intérieur de la molécule de cellulose.

Pour l'analyse des hauts polymères, on utilise la possibilité de rompre, dans certaines conditions de milieu et de température, certaines liaisons préférentiellement à d'autres et d'obtenir des molécules plus petites, plus facilement identifiables.

Si le corps est réellement un polymère simple correspondant aux types que nous venons d'envisager les produits de cette dissociation moléculaire sont peu nombreux et leur identification devient assez aisée.

Par contre, lorsque la scission n'est guère plus facile en un point qu'en un autre de la molécule, ces ruptures de valences se font de nombreuses façons et l'on obtient un nombre, qui peut être élevé, de produits de rupture.

Toutefois, pour les hydrocarbures les plus simples, le dénombrement des radicaux libres mis en jeu et l'appréciation de leur importance relative ont été faits récemment et sont utilisés pour l'analyse des essences ; mais il s'agit de petites molécules.

On conçoit donc que soit beaucoup plus difficile l'étude du deuxième groupe de molécules : celui des polymères faisant entrer

un grand nombre de motifs élémentaires et des produits de polycondensation.

A ce type se rattachent les protéines, dont l'hydrolyse libère un nombre élevé d'acides aminés constituants.

Par suite d'une certaine régularité dans la répartition de ces différents acides, on a pu établir pour certaines protéines des schémas de constitution. On a pu étudier les kératines, y distinguer deux variétés et expliquer certaines réactions de ces corps d'après les schémas établis : en particulier l'action de la vapeur d'eau.

Par contre les bakélites ou les humines de charbons minéraux, qui n'ont pas certaines liaisons valencielles franchement fragiles, n'ont pas dans leur dégradation donné de produits facilement regroupables.

Un troisième point de vue est l'orientation de la liaison valencielle.

Un certain nombre de polymères sont linéaires : ainsi les grandes paraffines, la cellulose, etc...

Il en existe où polymérisation et condensation s'étendent dans un plan : c'est le cas des acides humiques, ou de certains stades de polymérisations de polymères linéaires.

Il y a enfin des corps où la liaison valencielle s'étend dans trois directions de l'espace et fréquemment les corps ainsi formés sont des supermolécules.

En effet l'établissement de liaison dans trois directions de l'espace augmente rapidement le poids moléculaire et amène rapidement la substance à l'état de supermolécule.

Ce caractère de supermolécule entraîne une augmentation du poids de l'ensemble atomique, une disparition de la fusibilité et de la volatilité, une perte de la solubilité ainsi que l'augmentation de l'isomérie et l'apparition d'individu unique d'une substance parfaitement hétérogène à très petite échelle.

Ceci nous amène à préciser le caractère de l'isomérie dans de tels ensembles.

Isomérie et macromolécules. — Les possibilités d'isomérie croissent très vite avec l'accroissement de la molécule. Avec les grandes molécules le nombre d'isomères possibles devient considérable. Or il y a des cas où tous les isomères possibles sont effectivement produits : ainsi lors de l'estérification d'un polyalcool macromoléculaire, on peut admettre que la réaction se fait selon les lois du hasard et que toutes les combinaisons possibles de fonctions estérifiées auront la même probabilité de se rencontrer au cours de l'estérification.

Si on a n fonctions réactives, on produira peu à peu les divers isomères à 1, 2, 3, ... p fonctions saturées, d'où la production de C_n^1, C_n^2, C_n^3 isomères.

Evidemment lorsque tout sera saturé on aura un corps unique.

Lorsqu'on obtiendra les corps où la moitié des fonctions ont réagi, on aura $C_n^{\frac{n}{2}}$ isomères possibles avec ces corps à demi saturés. Mais il faut remarquer que toutes les molécules ne saturent pas les p fonctions en même temps et lorsque la majorité possède p fonctions qui ont réagi, il y en a un certain nombre qui n'ont que $p-1$, $p-2$, ... fonctions saturées, alors que quelques autres ont $p+1$, $p+2$, ... fonctions saturées. On est donc simultanément en présence des isomères de degrés p et des isomères moins nombreux de degrés $p+1, p+2, \ldots p-1, p-2\ldots$

Nous venons d'examiner les isomères résultant de la saturation partielle d'un corps polyfonctionnel, on a le même type d'isomérisation dans la polycondensation d'un ensemble de molécules différentes ou dans la polymérisation d'une molécule polyréactive.

Lorsqu'on a dans un ensemble n possibilités de réactions, et p réactions qui se sont produites le nombre de combinaisons possibles est :

$$C_p^n = \frac{n(n-1)\ldots(n-p+1)}{p!} = \frac{n!}{p!\,(n-p)!}.$$

On sait que le maximum de cette grandeur, qui est une fonction de p, est atteint pour $p = \frac{n}{2}$; évidemment, si n est impair il faut prendre $p = \frac{n-1}{2}$ et $p = \frac{n+1}{2}$.

Examinons le résultat obtenu en nitrant à moitié de la cellulose. Pour faciliter le langage, nous appellerons ester k un ester où k fonctions-alcools sont estérifiées. Si nous opérons sur une grande quantité de cellulose nous avons non seulement la possibilité d'obtenir les isomères $\frac{n}{2}$, mais un certain nombre d'esters $\frac{n-1}{2}$, un moins grand nombre d'esters $\frac{n-2}{2}$, etc., ainsi que des esters $\frac{n+1}{2}$, quelques-uns d'indice $\frac{n+2}{2}$, etc. Nous aurons donc une répartition au hasard des esters $\frac{n}{2}$ mais aussi un étalement des esters autour des esters $\frac{n}{2}$ comprenant des esters de degrés voisins qui ne peuvent qu'augmenter la diversité des corps formés. La dispersion autour de l'ester $\frac{n}{2}$ dépend des caractéristiques de la réaction.

De plus jusqu'ici nous avons raisonné comme si nous n'avions qu'une espèce moléculaire polyfonctionnelle à faire réagir : or dans l'exemple choisi de l'estérification de la cellulose il n'existe pas une seule espèce moléculaire de cellulose. Selon Champetier (1) la molécule de la cellulose contient de 700 à 1 400 restes de glucose.

Donc, dans une fibre et un lot de fibre donnés, on a de nombreuses molécules différentes. Il en résulte que des molécules différentes ne peuvent amener que la formation de séries d'isomères différents.

En résumé, lorsqu'on sature un corps macromoléculaire par un seul réactif on obtient un nombre considérable de produits de réaction formant un très grand nombre de corps isomères :

a) selon la position des fonctions qui ont réagi ;

b) selon le nombre de fonctions qui ont réagi ;

c) selon la taille de la macromolécule qui a réagi, ce qui crée une triple répartition des isomères.

Enfin toutes ces possibilités d'isomères sont plus ou moins réalisées selon les lois du hasard et les conditions de la réaction telles que celles entraînées par l'hétérogénéité du milieu, les difficultés de la diffusion du réactif, les effets de surface, etc.

Isomère et nombre d'Avogadro. — Posons-nous le problème suivant : combien de fonctions réactives doit avoir une molécule pour que les isomères correspondant à la demi-saturation soient en aussi grand nombre que les molécules dans une molécule-gramme ?

Soit $2x$ le nombre de fonctions réactives, soit A le nombre d'isomères où x fonctions ont réagi.

On doit avoir :

$$A = \frac{(2x)!}{(x!)^2} = \frac{2x.2(x-1)2(x-2)\ \ldots\ 2.2\left(x-\frac{1}{2}\right)2\left(x-\frac{3}{2}\right)\ \ldots\ 2\times\frac{1}{2}}{x!\,x!}$$

d'où :

$$A > \frac{2^x.x!.2^{x-1}.(x-1)!}{x!\,(x-1)!\,x} \qquad \text{et} \qquad A < \frac{2^x x!\ 2^x x!}{(x!)^2}$$

$$2^{2x} > A > \frac{2^{2x}}{2x}.$$

Le nombre d'Avogadro est $N = 6{,}06.10^{23}$; on aura donc $A > N$ si $2^{2x} = 6.10^{23}$ ce qui fait $2x \neq 80$.

Si nous reprenons l'exemple de la cellulose on s'aperçoit qu'il faudrait 10^{12} mol.-g. de 120 kg. chacune pour avoir tous les isomères possibles demi-nitrés, en supposant pour simplifier toutes les molécules identiques, tous les isomères de même degré, et tous différents.

On voit alors que l'énormité des chiffres mis en jeu entraîne un ordre de grandeur des phénomènes tout différent de celui auquel nous sommes habitués dans la chimie classique des petites molécules, d'une part les mots ne peuvent plus évoquer les caractéristiques du phénomène qu'ils représentent et d'autre part l'isomérie des macromolécules apparaît avec des caractéristiques nouvelles qui ne se présentent pas dans l'isomérie des petites molécules.

Ces remarques sur l'isomérie s'appliquent directement aux liens chimiques entre les charbons et les produits humiques.

Caractéristiques des ensembles macromoléculaires. — Les macromolécules sont rarement toutes de même poids dans une substance d'espèce donné ; nous venons même de voir qu'il n'était pas difficile de ne rencontrer que des molécules différentes et à ce moment nous voyons apparaître ce caractère des supermolécules.

Toutefois si nous nous limitons aux macromolécules vraies, c'est-à-dire encore assez simples, chaque molécule à un poids, mais, comme l'ensemble se présente sous forme de mélange, nous aurons deux caractéristiques à préciser :

1) Le poids moléculaire moyen de l'ensemble.

2) La dispersion du poids moléculaire autour de sa valeur moyenne.

Enfin, avec les supermolécules, ces caractéristiques même disparaissent et il ne reste plus que la connaissance topochimique de la substance.

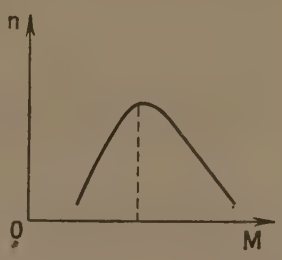

Fig. 1.

L'humine des charbons apparaît comme une substance supermoléculaire, mais les acides humiques naturels et les produits humiques de dégradation sont macromoléculaires. Aussi dirons-nous quelques mots des caractéristiques moléculaires des macromolécules.

On considère :

a) la masse moléculaire numérique : $M_a = \frac{\Sigma n M_n}{\Sigma n}$;

b) la masse moléculaire moyenne pondérale : $Mw = \frac{\Sigma ci M_i}{\Sigma ci}$,

où *ci* représente la concentration du constituant de masse moléculaire M_i, *n* le nombre de molécules de masse M_n.

On a en effet une répartition du nombre *n* de molécule de masse moléculaire M analogue à celle indiquée par la figure 1.

Nous verrons que l'étude de la tache de diffusion centrale produite avec des rayons X permet d'avoir des renseignements sur la dispersion des micelles : et nous nous servirons de cette étude pour les charbons.

Ainsi nous avons vu qu'il existait des substances typiquement solides susceptibles de réactions ayant des caractères particuliers que des méthodes spéciales permettent d'étudier. Ces substances sont à la limite de la notion de molécule et chez certaines même il n'est plus possible de caractériser de molécules ; on est en présence des supermolécules.

La structure de ces différents grands ensembles atomiques présente des caractères particuliers et amène à définir de nouvelles grandeurs caractéristiques.

Ce sont de telles substances que nous étudierons dans les charbons.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CHAMPETIER. — *Les dérivés cellulosiques.* Dunod, Paris, 1947.

CHAPITRE IV

MÉTHODES D'ÉTUDE PAR LES RAYONS X DES SOLIDES AMORPHES : EMPLOI DE LA DIFFUSION AUX FAIBLES ANGLES

Les rayons X fournissent diverses méthodes d'étude des solides. On utilise :

I. — La radiographie.

II. — Les diagrammes de diffraction de poudres.

III. — L'étude photométrique de la tache de diffusion aux faibles angles.

I. — RADIOGRAPHIE DES SOLIDES

Elle consiste à placer sur le trajet d'un faisceau de rayons X une lame d'épaisseur convenable et à photographier l'ombre des diverses parties de cette lame. Ainsi les parties organiques d'un charbon absorbent peu les rayons X, tandis que les matières minérales, surtout celles qui contiennent des atomes lourds, ont un beaucoup plus grand pouvoir absorbant.

Les hétérogénéités de composition ou de densité peuvent apparaître si elles correspondent à des hétérogénéités de pouvoir absorbant.

II. — DIFFRACTION PAR LES POUDRES

La méthode Debye-Scheerer d'étude des substances solides par la diffraction produite par une poudre est d'un emploi très courant, même pour les substances amorphes qui donnent des spectres peu riches en raies ou bandes. Nous n'en parlerons pas plus longuement ici.

III. — Etude photométrique de la tache de diffraction centrale

On avait déjà remarqué que certains carbones donnent lieu à une diffusion importante au centre du cliché dans la méthode Debye d'étude des poudres (1). Mais de nombreux facteurs peuvent intervenir pour créer une diffusion centrale, et tout particulièrement il n'est pas possible d'interpréter cette tache tant que le faisceau de rayons X incidents n'a pas été correctement défini géométriquement. A. Guinier a montré le premier comment, en opérant sur un faisceau géométriquement bien défini et convenablement monochromatisé par réflexion sur une lame cristalline, on pouvait lier l'élargissement de la tache de diffusion centrale à un état finement dispersé de la matière (2). Ainsi des corps très divisés, comme le nickel préparé selon la méthode de Raney, des noirs de fumée, des substances colloïdales ou des dispersions fines d'une phase métallique dans une autre, produisent des diffusions centrales étendues.

a) *Dispositif d'étude.*

On opère avec un rayonnement CuKα que l'on reçoit sur une lame de quartz convenablement taillée, creusée puis courbée; elle donne une distance de focalisation d'environ 14 cm.

Le foyer sur l'anticathode doit être aussi réduit que possible : 1 mm. de large, 2 à 3 mm. de haut. Le faisceau, après passage à travers une mince fenêtre d'aluminium d'un centième de millimètre, traverse le diaphragme avant du monochromateur qui limite en hauteur le faisceau à 2 mm. ; en largeur le faisceau est limité par deux écrans mobiles à volonté grâce à des vis. On prend des faisceaux incidents de 4 à 10 dixièmes de millimètre de large.

Le faisceau ainsi défini rencontre le cristal. Le cristal est placé à une distance convenable du foyer, comme il est indiqué plus haut. Pour avoir assez exactement une bonne position, on peut faire osciller le cristal autour de son angle de réflexion de la raie CuKα de telle sorte que le faisceau réfléchi disparaisse sur place lorsque l'incidence varie. En déplaçant légèrement sur une glissière le support du monochromateur, on arrive à réaliser un tel réglage.

Pour trouver l'angle de réflexion convenable, on part d'une incidence rasante puis on diminue progressivement l'angle d'incidence et on reçoit sur un écran fluorescent le faisceau réfléchi, s'il y en a. Il est bon d'opérer dans l'obscurité ou avec un dispositif ne laissant parvenir que peu de lumière parasite sur l'écran. On voit d'abord apparaître pour une incidence convenable la trace du faisceau réfléchi peu intense correspondant à CuKβ, puis, peu après, la sec-

tion très intense du faisceau correspondant à CuKα. On immobilise alors la lame, on centre le diaphragme de sortie sur le faisceau et on réduit sa hauteur à une valeur convenable. Puis, avant de fixer la position des bords du diaphragme en largeur, on place la chambre photographique, car la position des bords latéraux du diaphragme doit être déterminée à quelques centièmes de millimètre près ; ce qui se fait par photographie.

On place donc sur un support indépendant du précédent la chambre photographique. Celle-ci comporte trois parties. Le porte-échantillon que l'on met à peu près à mi-distance entre la lame focalisatrice et le point de convergence du faisceau réfléchi, le support du film photographique placé dans le plan de focalisation de faisceau, puis un deuxième porte-film placé symétriquement à la fente de sortie du monochromateur par rapport au premier porte-film. Ce deuxième porte-film ne sert que pour les réglages.

On règle donc en hauteur, en position et en direction la chambre photographique de façon que le faisceau de rayons X passe sensiblement par le centre des trois montures coaxiales et réglables en distances mutuelles.

La chambre étant ainsi convenablement placée par rapport au faisceau réfléchi, on scelle les pieds du dispositif pour maintenir rigidement le bon centrage obtenu.

On détermine alors la largeur du faisceau à la sortie du diaphragme arrière du monochromateur en photographiant sa trace sur le deuxième porte-film placé comme il a été dit par rapport au plan de focalisation. Le porte-échantillon coïncide d'ailleurs sensiblement avec le diaphragme de sortie envisagé. Pour repérer la position des bords de ce faisceau dans la traversée de ce diaphragme, on opère deux photographies sur le même film.

On écarte les bords verticaux de la fente arrière de façon à ne pas mordre sur le faisceau, on place contre le film un cache comportant une tige horizontale ; on photographie la section du faisceau, seule la partie rencontrant la petite tige du cache n'impressionne pas le film ; on photographie une demi-minute.

En agissant sur les vis moletées, on amène chaque bord vertical de ce diaphragme à empiéter sur le faisceau de rayons X tout en laissant passer un étroit pinceau entre les deux bords ainsi rapprochés. On photographie alors sur le même film après avoir enlevé le petit cache utilisé précédemment.

Une autre façon de mesurer la largeur consiste à utiliser le fait que la fente verticale de sortie est très voisine du porte-échantillon. Il suffit de placer sur le porte-échantillon un film et de photographier le faisceau sortant, successivement en pleine largeur puis diaphragmé, sur le même film. Le premier est rendu nettement moins haut que le deuxième par action sur les bords horizontaux du diaphragme.

Le cliché est ensuite repéré et mesuré sur une machine à vis micrométrique. On pointe le bord des différents faisceaux à quelques millièmes de millimètre près et on déduit de combien de centièmes de millimètre on doit écarter les bords de la fente. Il faut qu'ils ne touchent pas le faisceau réfléchi tout en arrêtant les rayons parasites qui passeraient au delà du faisceau réfléchi et provoqueraient un élargissement de la tache centrale On peut élargir la fente pour chaque bord de 1 à 3 centièmes de millimètre pour être sûr de ne pas pincer le faisceau : car il vaut mieux un diaphragme un peu trop large qu'un peu trop étroit.

Le faisceau ainsi réglé, on vérifie, sur un film placé dans le plan de focalisation, qu'au bout de 20 à 40 minutes la diffusion centrale est inexistante en dehors du cache de 1 mm. de large centré sur le faisceau et mis devant ce nouveau film. On opère dans le vide, que l'on peut créer entre le porte-échantillon et le film. On évite ainsi une diffusion parasite par l'air et un affaiblissement des rayons X par absorption dans l'air.

Si alors on intercale une poudre de charbon actif, on obtient un nouveau cliché.

De chaque côté de la trace du cache, on aperçoit une diffusion importante qui n'existait pas lorsque le faisceau ne traversait aucun échantillon. Au milieu de la trace claire du cache, on aperçoit la trace du faisceau monochromatique.

Le porte-échantillon comporte un logement où l'on place l'échantillon à étudier entre deux feuilles minces de mica séparées par des cales d'épaisseur convenable (1/2 à 2 mm.).

On fait le vide entre l'échantillon placé devant une mince fenêtre d'aluminium de 1 à 2 centièmes de millimètre d'épaisseur et le film.

b) *Interprétation des résultats.*

Le cliché obtenu est passé au microphotomètre. On a une courbe qui donne en fonction de l'angle de diffusion le noircissement du film.

Le déplacement du spot est proportionnel au flux lumineux transmis à travers le film.

On enregistre aussi sur le cliché la déviation du spot correspondant au noir absolu (fig. 2).

On mesure le noircissement à partir de ce noir absolu. On rectifie la courbe pour ne pas faire intervenir le grain du film ou les petites irrégularités locales.

On mesure la distance Δ_0 de la partie la plus claire au noir absolu. Soit Δ la déviation à partir du noir absolu en un point du cliché. L'intensité du faisceau de rayon X est :

$$[1] \qquad I = K \log \frac{\Delta_0}{\Delta} \text{ pourvu que } \frac{\Delta_0}{\Delta} < 0{,}8.$$

C'est-à-dire que le noircissement correspondant du cliché ne soit pas trop intense.

Si le premier cliché donne des noirs trop intenses, on recommence avec des poses plus courtes, car suivant les échantillons et leur épaisseur, les diffusions sont très diverses.

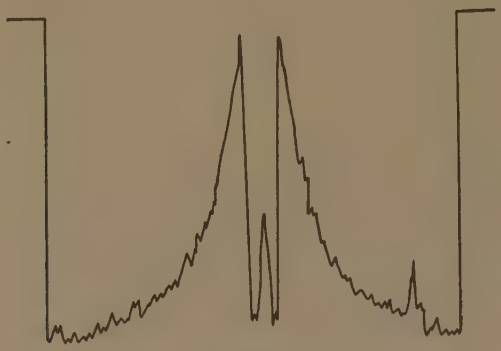

Fig. 2.

On dresse le tableau :

Δ	$2l$	$K\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	A log I

on exprimera Δ et Δ_0 en millimètres dans nos études.

$2l$ représente la largeur de la tache au point où on mesure le noircissement Δ, on l'exprimera en millimètres mesuré sur le microphotodiagramme (fig. 3). Sur la figure 3 d représente Δ et d_1 Δ_0.

$K\varepsilon^2$ est un nombre proportionnel au carré de l'angle ε de diffusion ; on prend dans les calculs qui suivront le carré de $\frac{l}{10}$, A log I est un nombre proportionnel à log I défini par la formule [1] on a pris le logarithme de la quantité $100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$.

On trace ensuite la courbe :

$$\log I = f(\varepsilon^2).$$

En effet un calcul théorique de l'énergie des rayons X diffractés dans une direction donnée après avoir traversé un volume de sub-

stance formée de corpuscules identiques de même densité électronique dispersés dans le vide donne l'expression :

$$[2] \qquad \frac{I}{I_e} = M\Sigma_k\Sigma_i f_i f_k \cos\frac{2\pi}{\lambda}(\delta_k - \delta_i)$$

où I_e est l'intensité diffusée par un électron sous un angle très faible.

M, le nombre de particules du volume de matière diffractante ; f_i et f_k les facteurs de structure respectifs des atomes A_i et A_k d'une même particule.

λ, longueur d'onde des rayons X.

δ_i-δ_k, différence de marche des rayons passant par A_i et A_k par rapport à un rayon passant par un atome origine A.

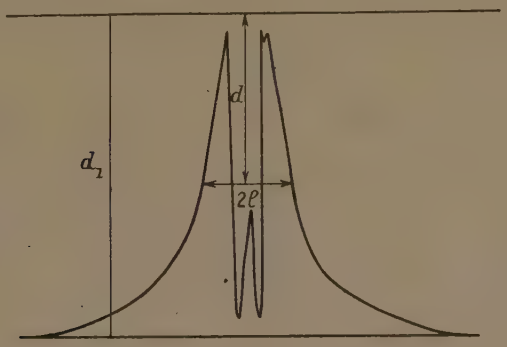

Fig. 3.

On peut mettre cette expression sous la forme [3] :

$$[3] \qquad \frac{I}{I_e} = Mn^2\Theta^{-\frac{4}{3}\frac{\pi^2}{\lambda^2}R^2\varepsilon^2}$$

ou :

$$[4] \qquad \log I = A - B\varepsilon^2 \quad \text{avec} \quad A = \log(Mn^2I_e) \quad \text{et} \quad B = \frac{4\pi^2}{3\lambda^2}R\log e.$$

Si on ne considère que les faibles angles de diffusion, n est le nombre total d'électrons d'une particule.

R est défini par la relation $nR^2 = \Sigma f_k r_k^2$, r_k étant la distance de l'atome A_k à l'origine.

R est donc défini ainsi : si on donne aux atomes une masse fictive égale à leur nombre atomique, on obtient le centre de gravité du système ainsi défini. R^2 est la moyenne des carrés des distances de

chaque atome à ce centre, chaque carré étant affecté du numéro atomique de l'atome.

Si tous les atomes sont identiques, R est le rayon de giration de la particule ; si tous les atomes sont quelconques R reste encore voisin du rayon de giration car masse atomique et nombre atomique sont deux grandeurs qui varient dans le même sens et sont à peu près proportionnelles.

Si on a affaire à une substance monodispersée on obtient une droite comme courbe $\text{Log } I = f(\varepsilon^2)$.

Si on a affaire à une substance polydispersée on obtient comme caractéristique $\text{Log } I = f(\varepsilon^2)$ une courbe somme des caractéristiques droites relatives à chaque état monodispersé de l'ensemble polydispersé.

Aussi, inversement, partant d'une telle caractéristique on peut se proposer d'avoir une idée de l'état de dispersion de l'ensemble, comme nous le montrerons un peu plus loin.

Dans le cas de substances monodispersées, on peut obtenir d'autres résultats, de même dans le cas des substances fibreuses à fibres parallèles.

Il s'est trouvé que carbones amorphes et charbons donnaient de nombreux cas de substances présentant une importante diffusion centrale.

Grandeurs caractéristiques d'un état divisé

La diffusion centrale ne se produit que lorsqu'un corps est formé de particules de 20 à 300 Å de diamètre. La particule est caractérisée dans le cas le plus général par son rayon de giration. Cette particule, caractérisée ainsi par les clichés de diffusion centrale, correspond à la micelle des corps colloïdaux.

Par ailleurs, dans le cas des corps amorphes et mal cristallisés, l'élargissement des raies d'un cliché Debye-Sherrer permet de définir un petit domaine de cristal parfait : le cristallite.

Nous sommes donc amenés à introduire deux nouvelles grandeurs pour caractériser ces corps amorphes et à caractère colloïdal. Il faut remarquer que le cristallite doit toujours être inférieur à la micelle, car un simple changement d'orientation des plans réticulaires entraîne un changement et une limite du cristallite, mais n'influe pas pour limiter la micelle, car dans le nouveau cristallite la densité électronique est toujours la même que dans le précédent. Il faut qu'il y ait interposition d'un milieu nettement différent entre les deux cristallites pour qu'ils n'appartiennent pas à la même micelle.

Nous remarquerons encore que l'on applique la formule d'élargissement des raies pour avoir les dimensions des cristallites à des ensembles atomiques assez petits pour que les calculs n'indiquent

que des cristaux élémentaires à trois couches d'atomes. Mais, dans ce cas, la formule d'élargissement des raies ne peut s'appliquer, car elle suppose que, même petit, le cristal reste parfait ; or lorsqu'il n'y a que trois couches d'atomes, de peu d'atomes chacune d'ailleurs, deux des couches sont en surface et ne sont soumises qu'à des actions dissymétriques qui ne sont pas les mêmes que celles qui agissent entre les couches à l'intérieur d'un cristal étendu, donc il n'y a aucune raison de penser que les deux distances réticulaires entre ces trois plans seront exactement les mêmes que les distances réticulaires entre ces mêmes plans à l'intérieur d'un grand cristal parfait.

D'autre part, la formule d'élargissement des raies ne s'applique qu'en supposant le cristallite formé d'un petit cristal parfait et l'élargissement de la raie est alors seulement dû à l'extrême division de la matière étudiée. Mais il arrive que l'élargissement de la raie soit dû à des irrégularités du solide comme dans le cas de certains carbones amorphes et la formule précédente n'est plus directement applicable.

BIBLIOGRAPHIE

1. Corriez. — *Ann. comb. liquides*, 1934, **9**, 925.
2. A. Guinier. — *Thèse Paris*, 1939.

CHAPITRE V

DIFFUSION CENTRALE ET TEMPS DE POSE

Etude de clichés obtenus avec des temps de pose, très différents mais avec un même échantillon

L'échantillon choisi était un noir de carbone très activé donnant rapidement une tâche intense.

Nous avons successivement fait les poses suivantes :

1 heure	cliché 106
20 minutes	cliché 102
10 minutes	cliché 104
5 minutes	cliché 103
2 minutes	cliché 105
1 minute	cliché 105 *bis*.

L'échantillon de 2 mm. d'épaisseur est resté constamment le même ; un autre échantillon de 1,5 mm. de la même substance a été étudié en 15 minutes (cliché 86).

Au bout de quelques minutes, on a atteint au centre de la tache reçue sur la pellicule le noir maximum et pour des poses plus longues, le centre très noir s'élargit ainsi que la tache totale.

D'où les clichés suivants :

Cliché 102, pose 20 minutes, $\Delta_0 = 174$.

Δ	$2l$	$k\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	$\log I + 2$
160	200	400	3,7	0,568
150	173	300	6,5	0,813
140	156	244	9,4	0,973
130	143,5	206	12,6	1,100
120	134	180	16,1	1,207
110	124,5	155	20	1,302
100	118	140	24,1	1,382
90	113	128	28,6	1,456
80	107,5	116	33,8	1,529
70	101	102	39,6	1,598
60	96	92	46,3	1,666
50	91	83	54,2	1,734
40	86	74	63,8	1,805
30	80,5	65	76,3	1,883
20	75	56,2	94	1,973
10	66	43,6	124,1	2,095

Cliché 106, pose 1 heure, $\Delta_0 = 170$.

Δ	$2l$	$k\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	$\log I + 2$
160	288	830	2,6	0,416
150	254	648	5,5	0,740
140	230	530	8,4	0,925
130	210	442	11,7	1,069
120	194	377	15,2	1,182
110	182	332	19,0	1,279
100	171	293	23,0	1,362
90	162	263	27,6	1,441
80	152,5	233	32,8	1,515
70	144	208	38,5	1,586
60	138	191	45,2	1,656
50	132	175	53,2	1,726
40	125	156	62,8	1,798
30	117	137	75,4	1,877
20	110	121	93	1,968
10	100	100	123	2,090

Cliché 104, pose 10 minutes, $\Delta_0 = 158$.

Δ	$2l$	$k\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	$\log I + 2$
—	—	—	—	—
140	151	228	5,3	0,724
130	133	177	8,5	0,950
120	121,5	148	12,0	1,080
110	113,5	129	15,8	1,199
100	106	112,5	19,9	1,300
90	101	102	24,4	1,388
80	95,5	91	29,6	1,474
70	90,5	81,8	35,4	1,552
60	87	76	42,1	1,625
50	81,7	67	50	1,699
40	77	59,5	59,7	1,776
30	73	53,5	72,2	1,859
20	66,6	44,4	89,8	1,953
10	59	34,8	119,9	2,079

Cliché 103, pose 5 minutes, $\Delta_0 = 225$.

Δ	$2l$	$k\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	$\log I + 2$
—	—	—	—	—
200	119	142	5,2	0,716
190	110	121	7,4	0,869
180	104	108	9,7	0,987
160	98	96,2	12,2	1,087
170	92	84,5	14,8	1,168
150	88	77,5	17,6	1,246
140	83,5	69,7	20,6	1,314
130	79,5	63,2	23,8	1,377
120	76,5	58,5	27,3	1,437
110	73,5	54	31,1	1,494
100	71	50,5	35,6	1,555
90	69	47,7	39,8	1,600
80	66	43,6	44,9	1,661
70	63,5	40,4	50,7	1,705
60	61	37,2	57,4	1,759
50	58,5	34,3	65,3	1,815
40	55,5	30,8	75,0	1,875
30	52,5	27,6	87,6	1,943
20	48,5	23,6	105,2	2,022

Cliché 105, pose 2 minutes, $\Delta_0 = 182$.

Δ	$2l$	$k\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	$\log I + 2$
—	—	—	—	—
170	116	135	3,0	0,477
160	97	97,8	5,6	0,748
150	87	75,8	8,4	0,924
140	80	64,1	11,4	1,057
130	74,5	55,5	14,6	1,164
120	70,5	49,8	18,1	1,258
110	67	45	21,9	1,340
100	64	41	26,0	1,415
90	60,5	36,7	30,6	1,486
80	56,5	32	35,7	1,553
70	54,5	29,7	41,5	1,618
60	52	27,1	48,2	1,684
50	49	24	56,1	1,750
40	46,5	21,6	65,8	1,818
30	43,5	19	78,3	1,894
20	40	16	95,9	1,982

Cliché 105 bis, *pose 1 minute,* $\Delta_0 = 137$.

Δ	$2l$	$k\varepsilon^2$	$100 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$	$\log I + 2$
—	—	—	—	—
130	96	92	2,2	0,362
120	78	61	5,8	0,764
110	68,5	47	9,6	0,982
100	61,5	38	13,7	1,136
90	56	31,5	18,2	1,260
80	52,6	27,7	23,4	1,370
70	49,6	24,6	29,2	1,461
60	46,8	21,9	35,8	1,554
50	44	19,4	43,8	1,641
40	41,1	17	53,5	1,728
30	38,5	14,8	66	1,820

Nous avons donc tracé les caractéristiques $\log I = f(\varepsilon^2)$ après analyse de ces clichés dont les microphotodiagrammes sont représentés figures 4 et 5 (1).

Sur la figure 6 nous avons tracé ces caractéristiques à la même échelle avec le même système de coordonnées.

Mais comme nous l'avons remarqué, nous pouvons comparer ces caractéristiques en faisant glisser l'axe $\log I$ sur lui-même et en maintenant l'axe des ε^2 parallèle à lui-même. En effet comparons deux taches correspondant l'une à une certaine valeur I_0 de l'intensité

(1) Sur toutes les figures sauf sur la figure 4, les valeurs indiquées pour ε_2 représentent les dizaines, c'est-à-dire $\frac{\varepsilon_2}{10}$.

excitatrice et l'autre à la valeur pI_0, les intensités diffusées pour une même valeur de l'angle de diffusion seront comme les nombres I et pI, donc la caractéristique de la deuxième courbe $\log I' = f(\varepsilon^2)$ est

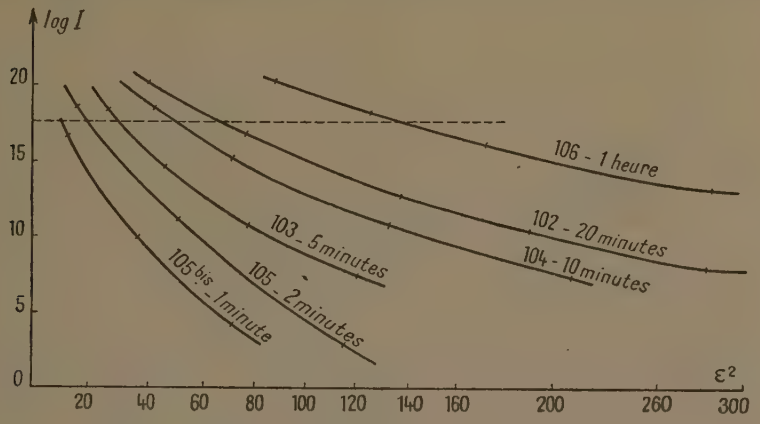

Fig. 4.

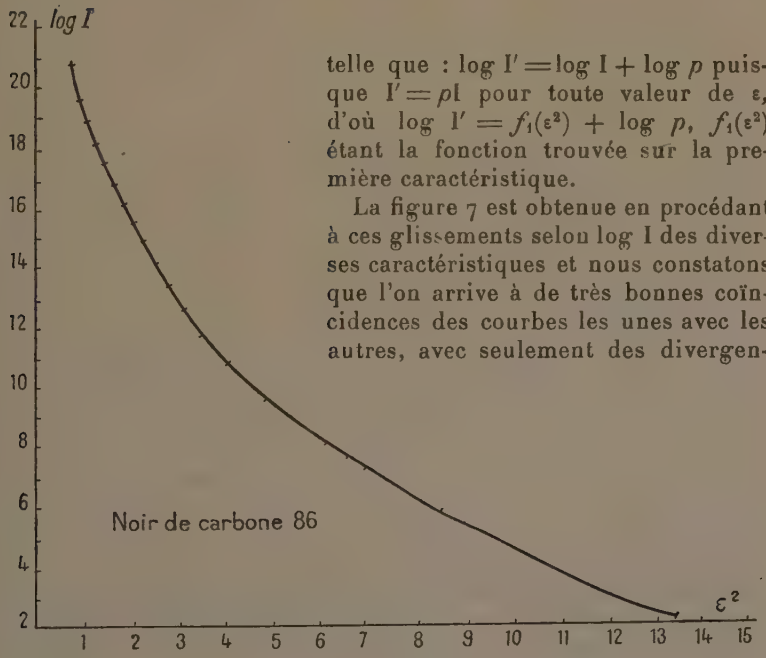

Fig. 5.

telle que : $\log I' = \log I + \log p$ puisque $I' = pI$ pour toute valeur de ε, d'où $\log I' = f_1(\varepsilon^2) + \log p$, $f_1(\varepsilon^2)$ étant la fonction trouvée sur la première caractéristique.

La figure 7 est obtenue en procédant à ces glissements selon log I des diverses caractéristiques et nous constatons que l'on arrive à de très bonnes coïncidences des courbes les unes avec les autres, avec seulement des divergen-

ces pour les parties correspondant à des valeurs de ε^2 proportionnelles aux nombres compris entre 70 et 110.

On obtient ainsi une grande caractéristique C de ce noir de carbone.

La caractéristique C obtenue a été basée sur la courbe dérivant du cliché 105.

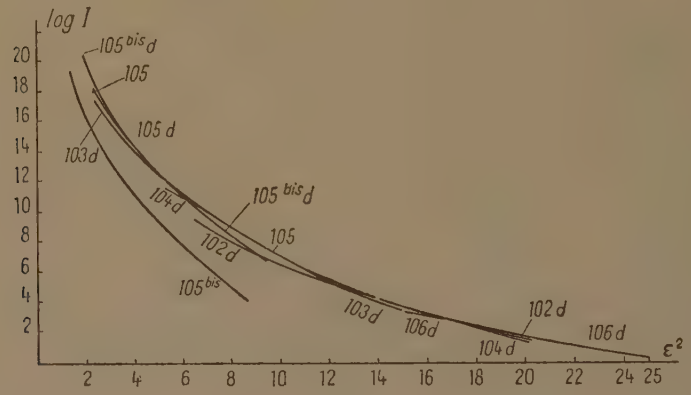

Fig. 6.

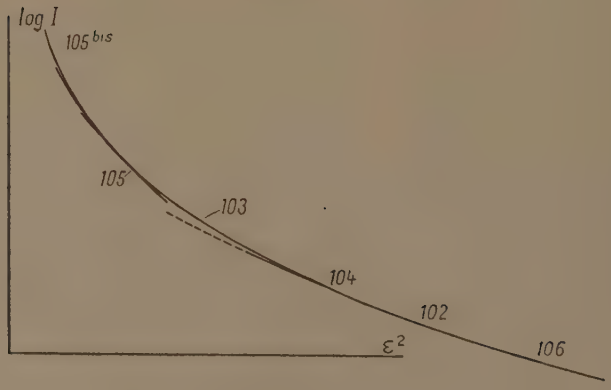

Fig. 7.

Ce procédé permet de combiner plusieurs caractéristiques d'une même substance par le jeu des temps de pose différents sur des arcs de courbe différents, il est ainsi possible d'obtenir une meilleure caractéristique totale.

On voit que par ces combinaisons de courbes, très différentes en

apparence, on constate bien qu'il ne s'agit, avec un degré d'approximation très acceptable, que d'une même courbe d'intensité.

On constate dans ce cas au moins que le temps de pose ne modifie pas la caractéristique obtenue ce qui est nécessaire pour donner plus de généralité à cette notion importante de notre étude.

Et il apparaît qu'un moyen de bien connaître les diverses parties de la caractéristique est d'opérer avec de courtes poses pour avoir la partie centrale de la caractéristique et avec de longues poses pour avoir les parties les plus externes.

Enfin, on constate que l'ensemble de la caractéristique C coïncide bien avec une caractéristique C″ obtenue par la pose de 15 minutes d'un autre échantillon de la même substance : ce qui montre la fidélité de la méthode, autre caractère nécessaire pour qu'elle puisse avoir une valeur comparative.

La caractéristique C″ est tracée sur la figure 5.

Précision de la caractéristique et imperfection des coïncidences. — Si nous reprenons la construction de la courbe C nous constatons qu'un glissement parallèle à l'axe log I ne suffit pas pour amener les caractéristiques du même échantillon en coïncidence.

Si l'on cherche à amener la coïncidence la plus grande entre les courbes, il n'est pas rare de voir les extrémités des courbes diverger un peu : il en est ainsi vers le haut de la caractéristique C entre les courbes des clichés 103, 105, 105 *bis* ou plus bas entre les courbes 105, 105 *bis* et 102.

De même C″ ne coïncide pas totalement avec C. On peut considérer que les divergences constatées mesurent (pour l'échelle choisie), l'imprécision expérimentale de la méthode.

Etude d'un microphoto-diagramme. — Dans un microphoto-diagramme de cliché de diffusion centrale, on peut distinguer les parties suivantes :

1° Le spot central — trace à travers le cadre central du faisceau monochromatique directement transmis. Il est bon que ce spot ne soit pas trop intense et il vaut mieux qu'il n'atteigne pas constamment la région voisine du noir absolu, car on peut alors mieux juger la valeur de l'intensité totale transmise.

Cette intensité varie avec la durée du temps de pose, avec la nature de l'échantillon, son épaisseur et son degré de tassement dans le cas d'une poudre.

Dans la première série d'une centaine de clichés produits, le cache avait une épaisseur assez forte ; par contre dans la deuxième série la lame de cuivre formant cache était plus mince et presque toujours le faisceau central transmis produit un noir presque maximum, ce qui rend presque impossible la comparaison des intensités directement transmises.

2° Le diagramme de diffusion proprement dit. Ce diagramme doit posséder un axe de symétrie et il y a intérêt à ce que le faisceau direct soit bien centré sur le spot. Un décentrage léger se produit souvent à la longue lorsqu'on fait une succession de clichés par suite de petits déplacements matériels entraînés par la rotation du capuchon porte-plaque sur le rodage fixe, qui permet la fermeture simple et hermétique de la chambre.

On peut distinguer quatre parties dans le diagramme proprement dit de diffusion :

a) La base qui est distante de Δ_0 des traces du noir absolu. La précision de la détermination de cette base est limitée par le grain de la plaque photographique.

Ainsi sur des plaques Kodak actuellement utilisées, le grain donne avec le grandissement de $g = 15$ des irrégularités de l'ordre de 4 à 7 mm. pour un Δ_0 de 137 mm. On peut évidemment pour limiter leur influence, faire passer systématiquement la courbe par le haut, par le bas ou par la valeur moyenne des grains.

Mais des facteurs plus délicats peuvent intervenir pour fixer la base.

Il arrive qu'une diffusion générale s'étende à tout le cliché et dans ce cas apparaît très nettement sur la photographie, la trace claire du cache et de l'anneau de fixation du cliché sur son support.

Et dans ce cas deux difficultés se présentent : la diffusion générale représente une part importante de la diffusion centrale mesurée par rapport au blanc produit par le cache et l'anneau de fixation.

Deuxièmement, il peut arriver que la diffusion générale aille en décroissant du centre du cliché vers les bords, mais qu'elle n'ait pas atteint de palier en arrivant aux bords, contre l'anneau de fixation.

Enfin des accidents peuvent se produire, mais assez facilement pour représenter une part non négligeable de cas :

Taches ou dissymétries créées dans le développement.

Légère variation de l'intensité de la lampe du microphotomètre, entraînent une variation de Δ_0 durant l'enregistrement même en opérant sur accumulateur en bon état de charge et après une demi-heure d'alimentation de la lampe (microphotomètre Bouty).

b) La courbe de noircissement de la tache de diffusion comprenant trois parties :

1° La zone de noircissement intense, que l'on ne peut utiliser que qualitativement, mais dont la partie correspondante de la caractéristique n'est plus directement interprétable car la loi liant l'intensité diffusée au noircissement n'est plus connue.

Comme la densité photographique $\delta = \log \frac{\Delta_0}{\Delta}$ n'est proportionnelle à l'intensité reçue que pour les faibles densités inférieures à 0,8, la zone de noircissement intense correspond aux valeurs de $\log I + 2 > 1{,}8$ portées sur nos caractéristiques.

2° La zone moyenne généralement sans accident et irrégularités, mais qui peut correspondre à des angles de diffusion assez petits pour que la diffusion à vide n'y soit pas nulle ou négligeable.

3° Le pied où de nouveau se manifeste même assez fortement l'irrégularité du grain et qui est parfois entaché de dissymétrie plus ou moins facilement explicable.

C'est dans cette dernière zone que le rapport $\frac{\Delta_0}{\Delta}$ est le plus sensible à une modification de la position de base.

Dans le cas de la zone de noircissement intense, lors de la constitution de la grande caractéristique C ou de la comparaison de deux caractéristiques, il est bon de ne pas tenir compte de cette zone, en limitant les caractéristiques à la valeur maximum de 1,8 en ordonnée pour les coordonnées choisies dans l'étude.

Reprenons comme exemple les études 106, 102, 104, 105, 105 *bis*, d'un noir de carbone.

Si nous considérons que seule la zone moyenne est utilisable avec une notable précision, nous obtenons le résultat donné par la figure 6.

En effet, reprenons les microphotodiagrammes, nous constatons :

	pour 106	la zone 3 commence à		$\Delta = 130$, $\log I < 1$
	102	»	»	$\Delta = 150$, $\log I < 0{,}8$
	104	»	»	$\Delta = 120$, $\log I < 1$
irrégulier ↗	103	»	»	$\Delta = 180$, $\log I < 1$
Δ_0 varie ↘	105	»	»	$\Delta = 150$, $\log I < 0{,}93$
	105 *bis*	»	»	$\Delta = 110$, $\log I < 1$

Nous ne prendrons donc que les arcs compris entre les valeurs 1,8 et 1 de log I.

Dans ces conditions on constate une bien meilleure concordante des caractéristiques. On peut dire que la coïncidence des 4 premières caractéristiques (105 *bis*, 105, 103, 104) est parfaite ; par contre, avec la caractéristique 102 on a une divergence et une plus petite avec 106.

En conclusion pour les substances donnant une forte diffusion centrale c'est-à-dire telles que la diffusion légère à vide soit sans effet perturbateur, il est possible en se bornant aux bons clichés sans taches et aux bons enregistrements microphotographiques d'obtenir des caractéristiques précises et reproductibles en faisant une succession de clichés avec des temps de pose en progressions géométriques et en ne gardant de ces courbes que les parties de la zone moyenne qui peut être tracée avec une bonne précision et ne subit pas les imprécisions dues au grain et aux incertitudes de la base.

CHAPITRE VI

DIFFUSION CENTRALE DANS QUELQUES CORPS SOLIDES

Après cet examen des solides et de la méthode d'étude par la diffusion centrale nous examinerons quelques applications.

Guinier a donné un certain nombre d'exemples de corps solides présentant une diffusion centrale lors de leur étude par les rayons X.

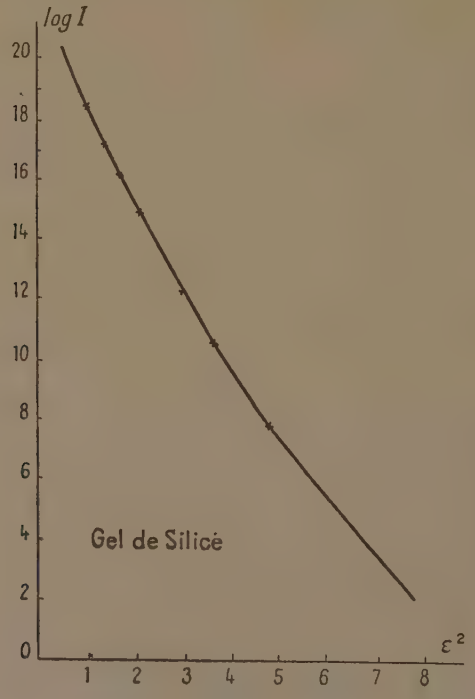

Fig. 8.

Depuis, ce phénomène a été utilisé pour résoudre un certain nombre de problèmes relatifs aux alliages ainsi qu'à un grand nombre de systèmes solides, comme le montre l'étendue des travaux entrepris sur ce sujet particulièrement à l'étranger (1).

Nous avons également étudié divers solides et quelques réactions

topochimiques et tout particulièrement les carbones et les charbons.

C'est ainsi que l'hydrate cuivrique bien qu'assez absorbant a donné une diffusion centrale tant sous sa forme noire que sous sa forme bleue.

Mais c'est principalement avec les argiles et silices divisées que nous avons pu constater combien la diffusion centrale peut apporter des renseignements nouveaux dont il faudra tenir compte dans la connaissance de ces substances.

Silice. — Le gel de silice commercial connu comme desséchant donne une très nette diffusion centrale que nous n'avons pas pu obtenir avec le gel de silice obtenu simplement par action de l'acide chlorhydrique sur le silicate de soude en solution (fig. 8).

Un Kieselguhr brut servant de silice de filtration a donné en 1 heure avec un échantillon de 2 mm. d'épaisseur une diffusion très notable. Le cliché pris deux fois donne des courbes caractéristiques qui coïncident très bien par les parties hautes et moyennes mais présentent une discordance dans le bas du cliché c'est-à-dire pour les plus grandes valeurs de ε ; mais comme le bas du cliché est mal défini et que la discordance ne se fait que pour les deux derniers centimètres les concordances obtenues sont suffisantes.

L'étude des diatomées au microscope électronique montre une structure criblée de trous régulièrement dispersés sur deux séries de courbes orthogonales. Toutefois l'état de division révélé par la diffusion centrale s'applique à un ordre de grandeur plus petit et prouve bien que l'on ne connaîtra l'état de division des corps que lorsqu'on pourra en faire une étude continue des dimensions de l'atome jusqu'aux dimensions visibles.

Argiles. — Nous avons étudié quelques bentonites et argiles colloïdales. Deux bentonites gonflées d'eau ont donné une diffusion très appréciable respectivement en 1 heure et 1 h. 1/2 de pose. Les autres échantillons étudiés secs donnent un peu de diffusion aux petits angles : c'est indiscutable mais très faible. La pente de la caractéristique d'une bentonite gonflée d'eau est faible et cela dénote la présence de très petites particules. Par contre des argiles colloïdales séchées naturelles ou traitées ont donné des clichés identiques entre eux et correspondant à des particules beaucoup plus grandes (fig. 9).

A l'étranger nous signalerons des travaux sur les protéines, les hauts polymères, l'alumine, le silicagel et les gels d'alumine et de silice et en France les importants travaux de métallurgie de A. Guinier (2) et de ses collaborateurs ainsi que ceux de Bortaud sur les aciers (3).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. D. M. Donnay et C. B. Shull — Bibliographie sur l'utilisation des rayons X aux petits angles. *American Society for X ray and electron diffraction*, 1946.
2. Guinier. — *Thèse Paris*, 1939, 44.
3. Bortaud. — *Phénomènes de diffusion centrale dans les aciers* (en cours de publication).

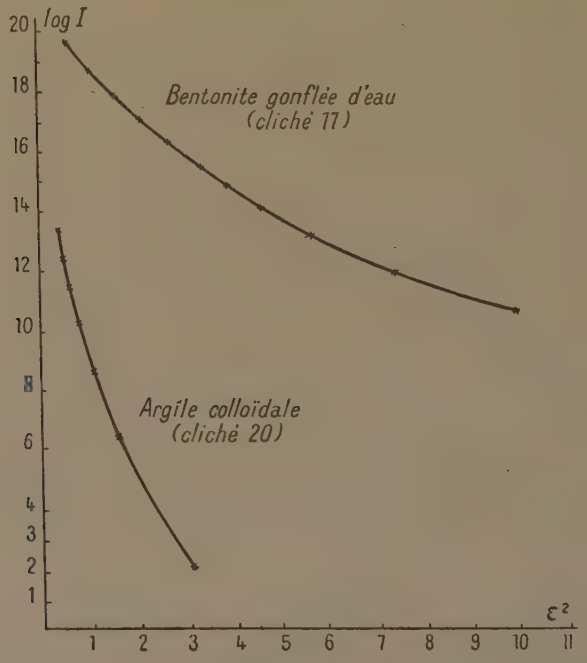

Fig. 9.

CHAPITRE VII

CARBONISATION DE LA CELLULOSE

Comme exemple de réaction étudiée au moyen de la diffusion centrale, au moins partiellement, nous prendrons la carbonisation de la cellulose.

Nous avons l'occasion de rencontrer là une suite de réactions en

phase solide, dont le point de départ est une substance chimiquement définie et même un corps pur et cristallisé.

La réaction se fait toujours en phase solide avec dégagement de gaz en majeure partie incondensable et de quelques vapeurs de goudron très peu abondantes.

Pour la caractérisation des corps solides nous avons vu que les deux facteurs essentiels sont la composition et la structure.

Nous avons suivi la réaction de pyrolyse de la cellulose à ces deux points de vue :

a) par l'analyse thermique de pesée continue dans l'appareil Chevenard (fig. 10);

b) par une série d'études rœntgénographiques.

Nous avons utilisé dans ces dernières études, d'une part, la méthode des spectres de poudre et de fibre, d'autre part, la méthode de diffusion centrale.

Nous avons opéré sur du coton blanchi commercial qui donne des clichés cristallins de fibre : ces spectres de fibre sont toutefois moins riches en taches que ceux donnés par les

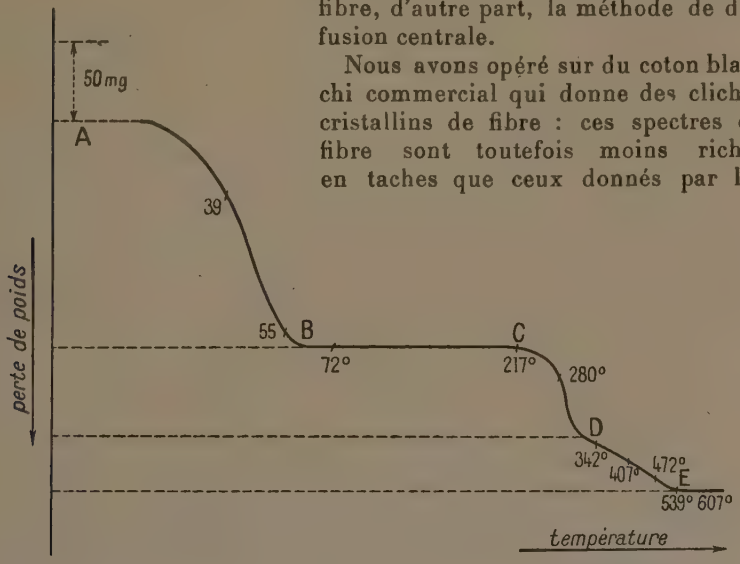

Fig. 10.

fibres de ramie où un meilleur état cristallin peut être obtenu.

Nous avons préparé les échantillons suivants :

1° coton blanchi ;
2° coton chauffé à 185° sous vide : produit blanc, un peu friable ;
3° coton chauffé à 242° sous vide : produit couleur paille ;
4° coton chauffé à 257° sous vide : produit couleur brun clair ;
5° coton chauffé à 284° sous vide : produit couleur brun foncé ;

6° coton chauffé à 314° en atmosphère d'azote : produit noir ;
7° coton chauffé à 340° sous vide : produit noir ;
8° coton chauffé à 430° sous vide : produit noir ;
9° coton chauffé à 465° en atmosphère d'azote : produit noir ;
10° coton chauffé à 600° par la méthode du double creuset : produit noir.

Analyse thermique pondérale de la pyrolyse du coton.

La pyrolyse du coton est effectuée à l'air libre, aussi la fin de la décomposition thermique s'accompagne d'une combustion de la matière résiduelle carbonisée et finalement à 607° nous n'obtenons plus qu'une très faible quantité de cendres. 0,49 mg. pour une quantité de 244,72 mg. de cellulose et d'eau au départ.

La décomposition thermique est étudiée dans l'appareil d'analyse thermique pondérale : dispositif Chevenard construit par les aciéries d'Imphy et muni de quelques perfectionnements par M. Duval.

Au départ pour bien placer le coton dans la coupelle de verre de silice où a lieu la réaction, nous avons dû humecter d'eau les fibres.

Le résultat de l'étude thermique est traduit par la courbe thermogravimétrique ci-jointe.

On déduit de cette courbe les poids résiduels de substance solide en fonction de la température.

Les déplacements vers le bas de l'index sont proportionnels à la perte de poids, on en déduit qu'un déplacement de 123,2 mm. représente une perte de poids de 244,23 mg. donc :

1 mg. équivaut à 0,504 mm.
et 1 mm. équivaut à 1,965 mg.

L'eau d'imbibition est perdue entre A et B, elle est donc complètement partie à 72°. La pyrolyse commence un peu avant 217°, elle est déjà notable à 280°.

Le changement d'allure de la courbe en D au voisinage de 300° marque l'effondrement de la structure cellulosique et après D on a le solide à la structure de carbone amorphe dont la combustion est terminée à 539°.

L'échantillon choisit contenait :

148,1 mg. d'eau d'imbibition
0,49 mg. de cendres
et 96,1 mg. de cellulose pure.

La cellulose commence à perdre du poids à 175°-180° ; à 200°, la perte est de 2 o/o environ ; à 280° la perte de poids est de 20 o/o ; au point d'effondrement D, 62 o/o de la cellulose ont été gazéifiés.

H. Mark avait indiqué les chiffres suivants comme perte de poids

de la cellulose chauffée (1). A 150°, 0 o/o ; à 175°, 2 à 2,6 o/o ; à 200°, 21,6 à 23,7 o/o ; à 275°, 58 à 62 o/o ; à 300°, 75 à 78 o/o.

En résumé et en plein accord avec les résultats de l'étude par les rayons X nous voyons que deux transformations se produisent. Entre 150° et 190° perte insignifiante, le coton devient friable. Depuis 190° environ jusqu'à 300° jaunissement du coton accompagné d'une perte de poids, puis à 300° transformation profonde en un produit noir ayant perdu plus de la moitié du poids de la cellulose initiale.

Etude de la décomposition thermique du coton par les rayons X.

Les échantillons dont la liste a été donnée précédemment ont été obtenus par chauffage de fibres de coton à l'abri de l'oxygène dans un four réglé à différentes températures et les échantillons ont été maintenus entre 4 et 8 heures à température fixe de façon à être sûr que l'état d'équilibre du solide résiduel était bien atteint et qu'il ne subirait aucune transformation même en prolongeant la réaction. Nous avons effectivement vérifié que la durée de nos réactions était suffisante pour qu'aucune transformation ne demeure perceptible.

Nous avons opéré dans un four électrique dont le bloc central était en aluminium massif percé de trous cylindriques coaxiaux juste nécessaires au logement du thermomètre et des cannes de pyrex à l'intérieur desquelles se faisait la décomposition du coton.

A basse ou moyenne température (température inférieure à 400°) que ce soit à l'air libre, en atmosphère d'azote ou sous vide la structure des résidus solides dépend de la température maximum du traitement. Pour obtenir des résidus à 600° il est bon d'opérer à l'abri de l'air : par exemple en utilisant la méthode du double creuset.

1° *Etude des clichés Debye.* — On a deux types de diagrammes.

Les clichés des cinq premiers échantillons sont identiques, c'est-à-dire que, jusqu'à la température de 284° le coton même chauffé longuement (une dizaine d'heures) et ne se modifiant plus, garde des fibres orientables donnant un diagramme de fibre et les mêmes raies de diffraction à savoir : (espacements réticulaires donnés par la formule de Bragg) soit OX l'axe du diagramme orthogonal à la direction des fibres, OY l'axe parallèle aux fibres :

5,8 et 5,35 Å : deux raies perpendiculaires à OX ;

4,4 Å : un arc perpendiculaire à OY ;

3,9 Å : raie à renforcement central très net de diagramme de fibre, sur l'axe OX, la raie la plus intense du diagramme ;

vers 3,1 Å : deux raies se séparant mieux dans la direction OY ;

2,61 Å : un anneau régulier ;

pour 2,50, 2,12, 2,00, 1,89 Å, etc., un système de quelques raies

assez faibles, assez peu séparées du fond un peu plus intense dans cette région.

Par contre, les échantillons 6 à 10 donnent des diagrammes très différents, sans structure de fibre; les multiples raies de la cellulose ont disparu et l'on a seulement un anneau large, à bords diffus dont le centre est à peu près à la place de la raie 002 du graphite.

On aperçoit aussi, très vague et large, un anneau correspondant à un espacement réticulaire de 2,1 Å.

Les échantillons 6 et 7 ont un diagramme plus diffus que les échantillons 8, 9 et 10. On voit donc une amélioration de l'état cristallin se produire lorsque la température de carbonisation s'élève. La raie de 3,6 Å est beaucoup mieux séparée dans les clichés des échantillons 8, 9 et 10.

b) *Etude de la diffusion centrale.* — Nous avons également étudié la diffusion aux petits angles avec les échantillons 1, 3, 5, 7, 10.

Les échantillons 1, 3, 5 donnent une diffusion centrale inobservable. A peine peut-on noter une très légère diffusion sur les bords du cache pour l'échantillon 5. Par contre, les échantillons 7 et 10 montrent une diffusion peu étendue, mais très nette et assez intense sur les bords du cache.

Nous avons opéré également avec de la cellulose de papier-filtre Durieux, très pure, qui a donné à l'état naturel une très faible diffusion centrale et qui, calcinée à 465° a donné une diffusion très intense et assez peu étendue lorsque l'angle de diffusion croît.

Ainsi il résulte de cette étude :

1° La structure de la cellulose se maintient, malgré une modification très importante de la substance (que traduit une perte de poids notable), dans le cas de la cellulose chauffée à moins de 300°. On est en présence d'une réaction en phase solide, avec conservation de structure et modification du corps chimique formant le solide.

2° Cette structure s'effondre vers 300° et une structure très amorphe de carbone apparaît et se précise lorsque la température de traitement augmente. Les plans 002 de densité maximum de la cellulose, distants de 3,9 Å, donnent vraisemblablement les plans de densité maximum 002 de graphite, distants de 3,6 Å environ dans le carbone très amorphe produit.

3° L'effondrement de la structure cellulosique est accompagné de l'apparition d'une très nette structure micellaire correspondant à des particules assez séparées, d'une soixantaine d'angströms de rayon.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Mark. — *Physik und Chemie der Cellulose.* Springer Berlin, 1932, 312.

DEUXIÈME PARTIE

STRUCTURE FINE DU CARBONE ET DES CHARBONS

Position du problème

Les charbons minéraux forment un ensemble varié de substances carbonées dont l'étude a déjà été entreprise à des points de vue très différents, tels que structure, formation, recherche des constituants chimiques. Des problèmes analogues se posent avec de nombreuses substances naturelles complexes (bois, fibres, etc.).

Les charbons restent toutefois une des substances les plus mal connues car leur structure est celle d'un gel vitreux contenant des inclusions organisées, et, les tentatives de fractionnement doux n'ont donné que d'infimes proportions de substances chimiques connues c'est-à-dire formées de petites molécules (1).

Il nous a été possible, après l'examen des problèmes théoriques que pose la connaissance des solides, de pénétrer plus profondément dans la connaissance de la structure de ces solides colloïdaux grâce à de nouvelles possibilités de la physico-chimie et tout particulièrement de l'analyse rœntgénographique, enfin de situer les bases d'une étude chimique qui pourra partir des termes déjà cristallisables de dégradation de la substance humique.

Cette étude se présente comme un préambule physico-chimique à une étude des substances humiques, dont un terme intéressant de départ est le groupe des acides nitro-humiques.

Rayons X et charbons. — Comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce travail sur la structure des corps solides et la diffusion des rayons X, trois méthodes utilisant les rayons X sont applicables aux charbons.

1° Radiographie de lames minces

Ce procédé renseigne sur la répartition des matières minérales dans l'échantillon choisi (2) (3).

On a ainsi trouvé que certaines substances minérales existaient dans le charbon à l'état extrêmement divisé ; ce que confirme en par-

ticulier le problème de la purification des acides humiques. Il est en effet extrêmement difficile de séparer les acides humiques de très fines particules minérales incluses dans la matière organique. Même les filtrations sur verre fritté *n*4 ne suffisent pas.

A côté de ces matières minérales très finement divisées et inégalement réparties dans les lits élémentaires des charbons, se trouvent des amas minéraux beaucoup plus considérables. Mais il faut remarquer que la méthode d'examen en surface polie donne déjà des renseignements importants (4), sur ce dernier point.

2° Diffraction des rayons X par les poudres de charbons

La méthode Debye-Scheerer d'étude des substances par la diffraction que produit une poudre soumise à un rayonnement monochromatique, a également été appliquée aux charbons (5); on a remarqué assez vite que les charbons présentent, en dehors de raies très faibles et fines dues aux substances minérales, des raies peu nombreuses souvent très larges correspondant à peu près aux premières et plus importantes raies du graphite. D'où la conclusion que les charbons contiendraient des cristallites de structure pseudo-graphitique, dont on a essayé de connaître les dimensions en mesurant la largeur des raies. Il est donc nécessaire d'associer l'étude des charbons à une étude analogue des carbones (graphite et carbones amorphes).

3° Etude photométrique de la tache de diffusion centrale

Comme nous venons de le voir dans les chapitres précédents cette étude peut fournir des renseignements importants sur les corps divisés ou amorphes. Le carbone et les charbons donnent précisément des taches de diffusion centrale parfois très intenses et nous avons souvent utilisé ce procédé dans cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Fuchs. — *Die Chemie der Kohle.* Berlin, Springer, 1931.
(2) C. N. Kemp. — *Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1924, **43**, 234 T.
(3) A. Duparque. — *Thèse Lille,* 1934, 33.
(4) A. Duparque. — *Thèse Lille,* 1934, 173.
(5) Mahadevan. — *Ind. Journ. of physics*, 1929, **4**, part II, 79 et 1930, **4**, part VI, 457.

CHAPITRE PREMIER

LE PROBLÈME DU CARBONE

Le graphite

Dès 1916, des diagrammes de rayons X ont été utilisés pour l'étude du carbone.

Les travaux sur le carbone ont porté sur les formes cristallisées et sur les formes amorphes. Pour les formes cristallisées les travaux de W. H. et W. L. Bragg, de Hull, de Debye et de Sherrer (2) sur le diamant et ceux de W. H. et W. L. Bragg, Debye et Sherrer, Hull et Maugin (3) (4) sur le graphite ont conduit à des schémas des mailles cristallines où les atomes sont placés et leurs positions définies à 0,01 Å près.

Le diamant et le graphite appartiennent à deux systèmes cristallins différents.

Le graphite. — Selon Mauguin pour le graphite on peut envisager le cristal comme un empilement de feuillets séparés les uns des autres par un intervalle constant de 3,37 Å. Dans chaque feuillet les atomes sont répartis aux sommets d'un réseau d'hexagones ayant 1,42 Å de côté. Les feuillets sont empilés de façon que les noyaux hexagonaux des feuillets de rang pair se projettent exactement les uns sur les autres, de même les noyaux de rang impair se projettent les uns sur les autres. De plus, la moitié des atomes d'un feuillet se projette sur les atomes du feuillet suivant, l'autre moitié se projette sur les centres des noyaux hexagonaux du feuillet suivant.

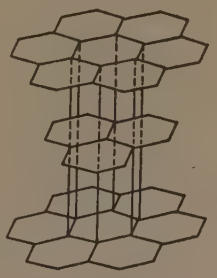

Fig. 1B.

Remarquons que les noyaux hexagonaux du graphite ont presque les mêmes dimensions que les noyaux aromatiques. La distance de deux atomes voisins d'un noyau est de 1,42 Å alors que la distance de deux atomes dans le diamant est de 1,53 Å et un atome du diamant est réuni à quatre atomes voisins comme aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier dont il serait le centre : d'où le schéma de la disposition des atomes (fig. 1B).

Les caractéristiques du graphite de Madagascar établies par Mauguin (4) se sont retrouvées être celles des autres graphites. Si la dis-

tance entre deux atomes d'un même hexagone est très constante, celle qui existe entre deux feuillets consécutifs varie un peu de quelques centièmes d'angströms selon l'échantillon.

Valence dans le graphite. — Examinons le problème des liaisons dans le graphite. Pour déterminer la nature des liaisons dans le graphite nous devons remarquer qu'il existe deux sortes de distances entre les atomes de carbone.

1) D'une part la plus courte distance entre deux carbones appartenant à deux feuillets différents est de 3,4 Å.

a) Or, cette distance est à peine inférieure à la distance minima intermoléculaire de deux atomes de carbone appartenant dans un cristal à deux molécules différentes de benzène, de naphtalène, etc...

En effet, on obtient les résultats suivants par la détermination des structures de solides organiques (7) (8).

La molécule d'acide ascorbique a une épaisseur de 3,6 Å. Dans un cristal d'anthracène la distance C — C minimum entre atomes de carbone de molécules différentes est de 3,67 Å. Dans le naphtalène solide la distance intermoléculaire est de 3,60 Å. Dans le chrysène $C_{18}H_{12}$ on trouve 3,42 Å entre deux molécules.

Dans le durène $C_6H_2(CH_3)_4$ la distance intermoléculaire est de 3,90 Å.

Donc on est amené à conclure qu'il n'y a entre deux feuillets de graphite que des liens assez faibles du type intermoléculaire.

b) Ce point de vue est confirmé par la possibilité d'inclusions réversibles entre les feuillets entraînant un écartement de ces feuillets.

On sait en effet que de l'eau peut sous l'action de SO_4H_2 ou de NO_3H s'intercaler entre les feuillets de graphite ; on peut fixer aussi entre les feuillets des anions bisulfatiques, du fluor, du brome, du potassium, du chlorure ferrique (9). L'étude faite aux rayons X a montré que ces corps se fixaient entre deux feuillets de graphite en provoquant un écartement notable : (9,37 Å pour le chlorure ferrique ; 7,98 Å pour le bisulfate, etc.).

2) D'autre part, dans un même feuillet-plan les atomes sont aux sommets d'hexagones égaux et réguliers et la plus courte distance interatomique est de 1,42 Å, c'est à 0,03 Å près la distance des carbones dans les noyaux benzéniques ou dans l'anthracène et le phénanthrène (7). Donc toutes les liaisons de valences intramoléculaires sont distribuées dans le plan du feuillet. Ces anneaux hexagonaux ont un type de liaison-carbone particulier qui n'est ni la simple ni la double liaison. La simple liaison est définie par la distance C — C 1,53 Å, la double liaison par la distance C — C 1,33 Å. La liaison C — C aromatique est de 1,39 Å.

On ne peut figurer symétriquement le graphite en figurant un anneau avec le cycle de Kékulé comme sur la figure 2B, car alors les anneaux voisins pourtant identiques ne peuvent aussi prendre la figuration de Kékulé en conservant la notion de carbone tétravalent. Le fait de placer trois doubles liaisons dans un anneau exclut cette possibilité pour les voisins, car les trois liaisons consécutives marquées 1, 2, 3 sur la figure 2B ne peuvent être des doubles liaisons. On peut satisfaire la règle des valences ordinaires par une structure d'un type quinonique (fig. 3B). Toutefois, un tel schéma est inacceptable, car on a déterminé pour la quinone les distances interatomiques et on a obtenu deux groupes de distances C — C. Les distances correspondant aux liaisons simples ont la valeur habituelle 1,53 Å, et les liaisons doubles ont leur valeur habituelle : ainsi il y a deux valeurs différentes pour la distance de deux carbones

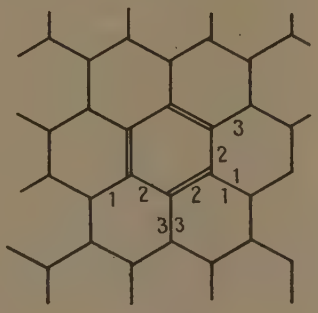

Fig. 2B.

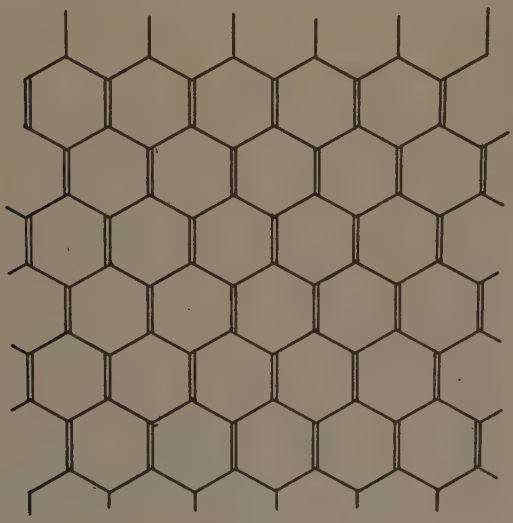
Fig. 3B.

consécutifs dans le cycle. Le noyau carbone n'est plus un hexagone régulier.

Donc ce schéma n'est pas acceptable dans le cas du graphite.

Valence et distances atomiques. — Les propriétés du graphite s'expliquent en remarquant que la liaison de la valence est essentiellement caractérisée par la distance interatomique ; dire qu'il n'existe que quelques types de valence seulement entre atomes c'est dire qu'il n'existe qu'un petit nombre de distances interatomiques. Ainsi la quantification de la liaison interatomique que traduit l'indice de la multiplicité de la valence se trouve reproduit par la quantification des distances interatomiques d'équilibre intramoléculaire.

Ainsi la simple liaison C — C correspond à une distance interatomique $d = 1{,}53$ Å ;

la double liaison C — C à $d = 1{,}33$ Å ;

la triple liaison C — C à $d = 1{,}19$ Å ;

dans un cycle aromatique C — C à $d = 1{,}39$ Å.

De même on peut indiquer les valeurs correspondant aux différentes liaisons covalentes entre carbone et azote, carbone et oxygène, etc.

La solidité et la réactivité de ces liaisons sont un peu modifiées pour un type de liaison donné par le reste de la molécule, cela correspond à de très faibles variations des distances interatomiques de l'ordre de quelques centièmes d'angströms et à de petites perturbations du cortège électronique.

D'ailleurs si les lois d'additivité moléculaire atteignent un tel degré de validité en chimie organique cela tient à ce qu'il n'entre qu'un petit nombre d'atomes différents d'où un faible nombre d'espèces de liaisons covalentes, et que les modifications apportées à une liaison par le reste de la molécule sont peu importantes par rapport aux caractéristiques apportées par le type seul de la liaison.

On sait en particulier qu'une méthode utilisable pour résoudre les problèmes de structure intermoléculaire consiste à calculer par les rayons X le volume offert à la molécule et à utiliser le fait que le volume moléculaire est une grandeur additive des volumes atomiques affectés aux liaisons contractées par l'atome.

On voit d'ailleurs qu'une diminution de la distance interatomique entraîne un écrasement des volumes d'encombrement atomique et accuse une extension latérale des zones de densité électronique notable d'où une réactivité beaucoup plus grande des triples et des doubles liaisons que des simples liaisons C — C.

D'ailleurs les travaux d'Amiel et de Rodier (10) qui fournissent une représentation des zones d'égales densités électroniques dans une substance en partant seulement de la charge des atomes et de leurs distances confirment nettement que valence et distance interatomique sont des notions directement liées.

De plus il est très vraisemblable que la conductibilité électrique du graphite qui est très dissymétrique et qui est beaucoup plus grande

selon les feuillets est due à la possibilité acquise par les électrons de se déplacer dans un plan de feuillet librement grâce au fait que la suite ininterrompue de liaisons de carbone distant seulement de 1,4 Å laisse toujours des zones de densité électronique suffisantes pour que le passage des électrons puisse se faire. Il est à remarquer que dans les autres métalloïdes conducteurs de l'électricité les variétés conductrices sont les plus denses donc celles où les volumes atomiques s'écrasent le plus fortement et créent des zones de densité électroniques suffisantes entre atomes.

Dans le cas du carbone le graphite à une densité inférieure au diamant mais si on considère le volume d'un feuillet-plan d'épaisseur égale à 1,4 ou 1,5 Å on a une densité supérieure au diamant.

De ces variétés cristallines seul le graphite est stable à la pression ordinaire et sous l'action de la chaleur le diamant se transforme en graphite. La transformation est catalysée par des traces d'oxygène et par la surface du diamant sur laquelle apparaît au-dessus de 1 000° des taches noires de graphite. Cette couche noire qui recouvre le diamant chauffé à l'abri de l'air a été bien identifiée au graphite, par sa transformation en oxyde graphitique, sa densité et son diagramme Debye de rayons X (5).

Structure en résonance. — A côté des liaisons simples, doubles, triples d'un atome avec un autre comme cela se rencontre entre atomes de carbone, il existe des liaisons différentes qui correspondent à des distances atomiques intermédiaires entre les distances de deux liaisons précédemment indiquées.

Ainsi la liaison carbone-carbone dans un noyau aromatique correspond à une distance interatomique de 1,39 Å distance intermédiaire entre les distances respectives caractéristiques de la simple et de la double liaison. Dans le graphite la distance entre deux carbones voisins est de 1,42 A. On peut donc se borner à caractériser la liaison par la distance interatomique et voir qu'elle se place ainsi entre une simple liaison covalente et une double liaison.

Cette liaison n'est toutefois pas due à un mélange tautomérique de formes à doubles liaisons et de formes à simples liaisons car alors les propriétés physiques révélées par les spectres de diffusion des diagrammes X devraient montrer un mélange de caractéristiques dues à la présence simultanée des deux formes ou à l'existence durant le temps d'observation d'un certain pourcentage de chaque forme.

Dans le cas du graphite les spectres de rayons X sont nets et fins et s'interprètent par des hexagones parfaitement réguliers. Dans le cas des carbones aromatiques simples les rayons X permettent de définir les distances entre atomes de carbone et ne font pas apparaître de mélange tautomérique. Non seulement on peut avec ces carbones déterminer la position des atomes mais encore on peut

déduire des spectres X la densité électronique moyenne en tout point du cristal.

En mécanique quantique la structure d'un système est représentée par une fonction d'onde et la structure du système à l'état normal est, de toutes les structures possibles, celle qui donne au système le maximum de stabilité.

Si on considère plusieurs structures vraisemblables représentant l'état normal du système on dit que le système est en résonance entre ces structures.

Ainsi Pauling (11) caractérise la molécule ordinaire de benzène comme étant en résonance entre les deux positions de Kékulé possibles (fig. 4B) et la molécule plane géante de graphite comme étant en résonance entre les trois structures possibles à forme quinonique indiquées par la figure 12. Une des doubles liaisons du système pouvant occuper par rapport à l'atome A de carbone l'une des trois positions (positions 1, 2 ou 3 de la figure 5B).

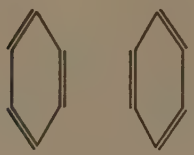

Fig. 4B.

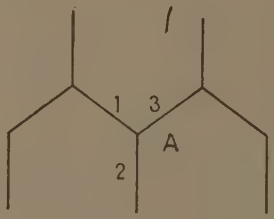

Fig. 5B.

Par définition Pauling considère que la molécule de graphite est en résonance entre les structures possibles de la figure 12, et que la liaison carbone-carbone y présente un tiers du caractère de double liaison.

Densités électroniques. — Le manque de perfection des cristaux de graphite n'a pas permis une détermination des densités électroniques dans un tel cristal par l'analyse des taches de diffusion produites par les rayons X. Or, des travaux récents d'Amiel et de Rodier (10) ont fourni une nouvelle méthode permettant de déterminer des diagrammes de densité électroniques dans un plan cristallin.

La parfaite concordance entre les résultats obtenus avec cette méthode et ceux fournis par l'analyse de Fourier des diagrammes X permet d'utiliser la méthode d'Amiel et Rodier pour des structures électroniques non encore étudiées par les rayons X.

Le principe de la méthode est exposé dans une note de Rodier (10). Il consiste à produire des figures de Nobili dans un dispositif de

pointes portées à des potentiels proportionnels à la charge électrique et disposées géométriquement comme les atomes dans le plan cristallin étudié. Un dispositif d'étude à trois dimensions est en construction : pour le moment on ne dispose que d'un dispositif plan d'étude.

L'étude a été faite de telle sorte que l'on peut affirmer avec certitude que les lignes portant le même numéro représentent la même densité électronique : une valeur approchée de celle-ci est indiquée entre parenthèses.

L'examen à la cuve a porté sur un pavage composé de 16 hexagones (4 × 4), 12 hexagones périphériques et 4 hexagones internes représentant 48 atomes de carbone.

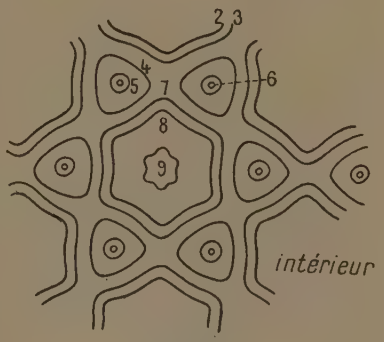

Fig. 6B.

Il est légitime de penser qu'à la précision des expériences, l'influence des bords ne se fait pas sentir sur les hexagones situés au centre ; ceux-ci donnent donc une image de la répartition des densités électroniques à l'intérieur d'une parcelle de graphite et dans un feuillet-plan (fig. 6B).

Sur les bords on a le diagramme fourni par la figure 7B.

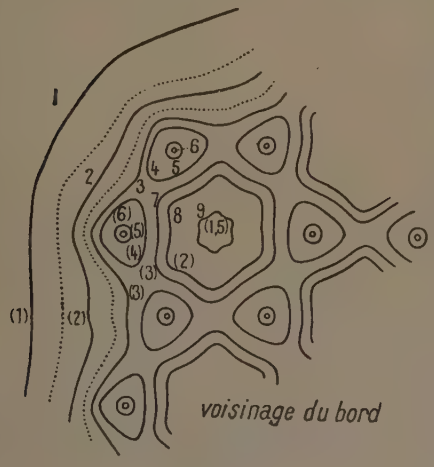

Fig. 7B.

Les radiogrammes Debye. — Corriez (6) distingue deux espèces de carbones graphites :

1° les graphites vrais qui donnent au moins sept à huit raies de diagramme Debye ;

2° les noirs de carbone ou pseudo-graphites qui ne donnent que deux ou trois raies très élargies du graphite.

Nous étudierons ici les graphites vrais et dans le chapitre suivant les pseudo-graphites.

Les travaux effectués sur les graphites vrais ont été assez poussés pour qu'un modèle cristallin en soit établi. C'est ce modèle que nous avons indiqué au début de ce chapitre sur le graphite.

Nous remarquerons que si certains cristaux sont assez développés dans le plan des hexagones de carbone et atteignent quelques centimètres de côté, il existe des graphites artificiels assez microcristallins pour qu'une petite bande taillée dans un bloc de ces graphites ne donne aucun phénomène d'orientation et un vrai diagramme de poudre dans un cliché Debye.

Nous signalerons que les deux graphites artificiels A_4 et A_5 ont des clichés Debye différents quant à la largeur et l'aspect des raies ce qui indique une meilleure cristallisation dans l'échantillon A_4 que dans l'échantillon A_5.

La diffusion centrale. — Si on étudie les clichés de diffusion centrale fournis par divers échantillons de graphite on constate :

1° que certains échantillons donnant des diagrammes Debye de substance bien cristallisée donnent aussi des taches notables de diffusion centrale ;

2° et que les taches de diffusion centrale sont très différentes suivant les échantillons.

Les graphites étudiés sont les suivants :

a) *graphite naturel :*

1° provenant de Madagascar :

	Cliché	Pose	Cliché	Pose
	—	—	—	—
	56	1 heure	73	35 minutes

2° provenant de Ceylan :

	58	1 heure	72	35 minutes

b) *graphites artificiels :*

		Cliché	Pose	Cliché	Pose
		—	—	—	—
3°	C_1 . . .	55	1 heure		
4°	C_2 . . .	59	1 h. 1/4	70	30 minutes
5°	C_3 . . .	60	1 heure	71	30 minutes
6°	A_4 . . .	61	1 heure		
7°	A_5 . . .				

c) *graphite spectrographiquement pur ;*

d) *noir graphité.*

Le graphite naturel A provenant de Ceylan tant dans le cliché 58 que dans le cliché 72 donne une diffusion centrale peu appréciable et peu différente du réglage à vide. C'est à peine si le cliché 72, dont le faisceau direct est pourtant un peu plus faible que le réglage à vide 69, a une diffusion très faible, très petite, un peu supérieure à la diffusion parasite de 69.

Le graphite naturel I provenant de Madagascar présente tant dans le cliché 56 que dans le cliché 73 une diffusion centrale indiscutable

(fig. 8B). Sur la figure 8B l'ordonnée est proportionnelle au noircissement $\Delta_0 - \Delta$ et l'abscisse à la largeur de la tache de diffusion, l'origine étant le pied de l'axe vertical de symétrie de la figure. En particulier les clichés 72 et 73 qui se suivent montrent une diffusion pour le produit de Madagascar et pas pour celui de Ceylan. Or, ce graphite examiné en cliché Debye donne un diagramme de corps très bien cristallisé.

Le noir graphité donne une diffusion centrale.

Les graphites artificiels C_1, C_2, C_3 donnent des diffusions centrales très intenses. Ces graphites donnent des clichés Debye très bons mais

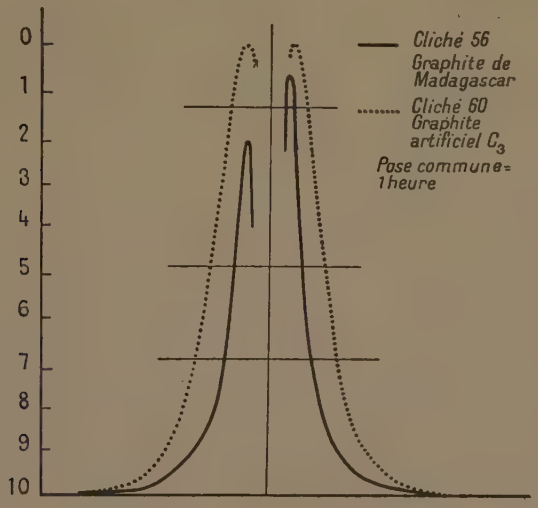

Fig. 8B.

sont très microcristallins car une tige usinée dans une barre de ce graphite donne, sans tourner, un cliché Debye sans effet d'orientation privilégiée.

Enfin le graphite spectrographiquement pur donne une légère diffusion. Ce qui confirme que cette diffusion ne peut être due qu'à une microporosité puisque l'échantillon étudié est formé de carbone extrêmement pur.

Description des clichés. — Pour comparer de façon plus détaillée les clichés nous avons fait leur microphotodiagrammes puis tracé les caractéristiques $\log I = f(\varepsilon^2)$ correspondantes (fig. 9B).

On constate bien, que les caractéristiques du graphite Madagascar (cliché 56 et 73) coïncident parfaitement sur toute leur étendue par un déplacement vers le haut de la caractéristique 73 par rapport à la

caractéristique 56 : ce qui est bien conforme au fait que la pose 73 est à peu près moitié celle du cliché 58.

Par contre cette caractéristique diffère fortement de celle des graphites artificiels. Les graphites C_2 et C_3 sont également légèrement différents, le graphite C_3 ayant un peu moins de petites alvéoles. Dans tous les cas le graphite naturel de Madagascar présente une caractéristique plus verticale que celle des graphites artificiels et les petites alvéoles y sont beaucoup moins nombreuses, comme le montre la figure ci-jointe. Les deux clichés 59 et 70 de C_2 coïncident également bien.

Quant au graphite de Ceylan ses microphotodiagrammes sont trop peu

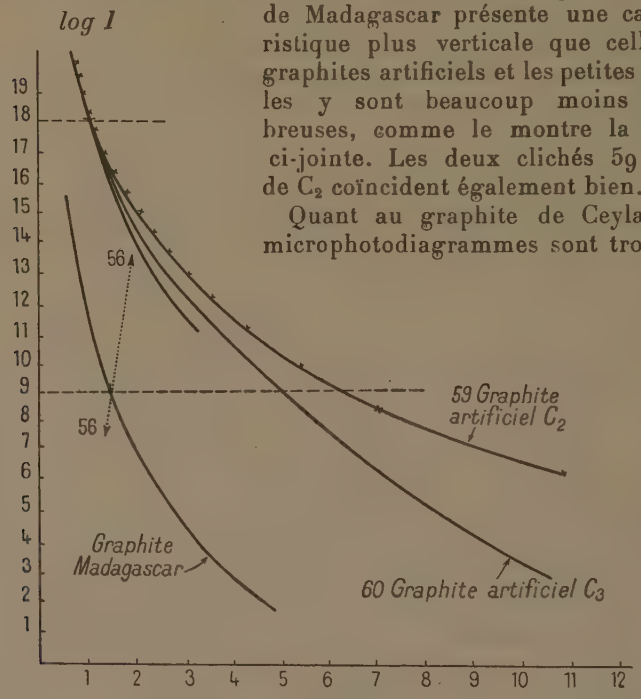

Fig. 9B.

différents de ceux des réglages à vide pour pouvoir donner d'autres renseignements que ceux que donne la comparaison des clichés à vide.

Cause de la diffusion centrale. — Cette diffusion centrale a été observée avec des graphites d'une grande pureté.

Le graphite de Madagascar contient 99,98 o/o de carbone.

Les graphites artificiels C_1, C_2, C_3 sont également très purs. Par conséquent ces graphites contenant moins d'un millième d'impureté, cette diffusion ne peut être due qu'à la structure même. Or, les graphites de Madagascar et les graphites C_2 et C_3 donnent de très beaux clichés de raies fines. Madagascar déjà broyé présenterait même dans

cet état une orientation lamellaire. Il faut donc admettre que la phase dispersée dans l'échantillon de graphite n'est autre que de l'air. Ces graphites présentent donc une microporosité qui concorde avec certaines observations de sensibilité à l'humidité faites sur les balais de dynamo en graphite : Cette porosité analogue à la porosité fine des charbons actifs en différerait par l'absence des grands canaux qui traversent les charbons actifs. Ces graphites ne présenteraient qu'une porosité ultrafine due à des canaux et alvéoles de quelques dizaines d'angströms de rayon.

Conclusion. — L'expérience montre que des graphites parfaitement cristallisés et très purs présentent une diffusion centrale lors de l'analyse aux rayons X aussi intense que les corps très amorphes et très divisés.

Nous pensons que ceci peut être interprété par une microporosité à l'échelle de la structure mosaïque.

Cette microporosité, cause de la diffusion centrale a une importance très variable suivant l'échantillon considéré. Très faible chez certains graphites naturels elle est déjà notable chez d'autres mais elle nous a présenté son maximum d'intensité avec certains graphites artificiels.

La répartition de la taille des alvéoles varie également avec l'échantillon de graphite choisi.

Nous sommes ainsi dans le cas d'un corps parfaitement cristallisé donnant une diffusion centrale notable comme certains métaux présentant à l'intérieur de leurs cristaux une dispersion ultrafine (colloïdale si l'on peut dire) d'une autre phase.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Debye et P. Sherrer. — *Phys. Zeits.*, 1916, **17**, 377.
(2) M. Picon. — *Traité de Chimie Minérale* de P. Pascal. Masson, **5**, 14.
(3) M. Picon. — *Traité de Chimie Minérale* de P. Pascal. Masson, **5**, 39.
(4) Mauguin. — *Bull. Soc. Franç. Min.*, 1936, **49**, 32.
(5) P. Corriez. — *Thèse Paris*, 1937, 112.
(6) P. Corriez. — *Thèse Paris*, 1937.
(7) M. Mathieu. — *Thèse Paris.*
(8) M. Brasseur. — *Structure moléculaire des Corps solides.* Hermann, Paris, 1939.
(9) M. L. Riley. — *Fuel in Science and Practice*, **24**, 1 ; *The Lamellar Compounds of carbon.*
(10) Rodier. — *C. R.*, 27 janvier 1947 ; J. Amiel. Conférence Soc. Chim. France, 1947.
(11) Pauling. — La nature de la liaison chimique.

CHAPITRE II

LE PROBLÈME DU CARBONE

Les carbones amorphes

A côté de ces variétés solides cristallisées : diamant et graphite, il existe de nombreuses formes de carbones noirs et amorphes. Elles ont été étudiées plusieurs fois au moyen de rayons X, en particulier par Debye, Sherrer, K. H. Hoffmann, V. Hoffmann et leurs collaborateurs, ainsi que par Corriez (1). Ces auteurs ont constaté pour les échantillons de carbone amorphe des spectres très voisins, formés principalement presque toujours de trois anneaux dont les maxima de noircissement se rapprochent des raies principales du graphite.

Ces diagrammes ont été étudiés pour de nombreuses variétés de carbone, ainsi que pour ces échantillons de carbone chauffés à des températures variables et pouvant atteindre 2 600°.

On s'est aperçu dans ces conditions que quelle que soit la variété de carbone choisie les raies devenaient de plus en plus fines lorsque la température de traitement s'élevait. On observe une transformation continue. Il existe d'ailleurs de petites différences suivant la variété étudiée de carbone. De plus ces études ont été complétées par la détermination de la largeur des raies. On sait que l'élargissement des raies d'un corps tient à de nombreuses causes telles que les dimensions de l'échantillon, la taille des cristallites, l'imperfection des cristaux, etc... Si on compare l'élargissement des raies du graphite lorsqu'on passe à une variété amorphe du carbone on peut attribuer cet élargissement à la petitesse des cristallites ou à l'irrégularité des dimensions réticulaires.

Diagramme Debye. — Ces diagrammes ont été souvent étudiés et bien qu'ils contiennent les mêmes raies peu nombreuses et assez floues il arrive que l'on puisse distinguer des types de diagrammes entre des familles de carbones noirs. On a également souvent relié la largeur des raies à la taille de cristallites de carbone. Corriez et beaucoup d'autres auteurs ont fait ces mesures avec des noirs de carbone ou des houilles (ce qui se présente de la même façon) et on a très généralement lié directement et uniquement l'élargissement des raies et la taille des cristallites. On opère sur les deux premières raies des deux, trois ou quatre présentées et on obtient deux chiffres que l'on attribue au cristallite. Toutefois on sait que l'on peut directement lier la largeur d'une raie à la taille des cristallites que, toutes

conditions d'opération étant égal s par ailleurs (flux reçu, durée de pose, largeur de l'échantillon) si la substance est à l'état de petits cristaux parfaits et réguliers où seul le facteur taille des cristallites jouera pour élargir les raies.

Or dans le cas des carbones amorphes et à plus forte raison avec les charbons minéraux (dont on sait qu'ils sont loin d'être formés de carbone pur) on a toutes chances de penser que d'autres facteurs jouent certainement pour élargir les raies. Corriez d'ailleurs dans sa thèse le signale lui-même, après avoir fait ses calculs en les rapportant uniquement à la taille des cristallites. Mais d'autres auteurs n'ont pas ce souci.

Nous devons signaler, dit-il (8), qu'une autre hypothèse peut être formulée : l'élargissement des raies serait due à la qualité plus ou moins défectueuse du réseau graphitique des cristallites. Les traitements thermiques ne feraient que perfectionner ces assemblages cristallins, sans que leur taille varie, et les rapprocheraient de plus en plus du cristal parfait de graphite.

En fait, il est très vraisemblable que les deux facteurs, taille des cristallites et perfection du cristallite jouent simultanément, et que le traitement thermique agit aussi sur les deux. Or des calculs ne sont possibles que si un seul des deux facteurs intervient. Sans quoi la largeur de la raie dépendant de deux facteurs indépendants ne sera plus mathématiquement traduisible et ne représentera plus qu'un indice très approximatif d'imperfection cristalline qui engloberait simultanément la taille des cristallites et la répartition des distances réticulaires autour d'une valeur moyenne sans qu'il soit possible de séparer ces deux facteurs.

Or les expériences de Corriez montrent nettement que le facteur « irrégularité de la distance réticulaire » joue. En effet si les plans réticulaires correspondant à une raie étaient toujours à la même distance, il en résulterait que ces raies devraient avoir la même position de leur centre quels que soient leur largeur et le traitement qui les modifie.

Or dans le tableau qui donne la variation de raies de différents noirs, en particulier noirs de méthane et noirs de naphtaline on voit qu'un traitement thermique fait varier à la fois la largeur de la raie et la position de son centre. Du moment que le traitement thermique agit sur la position du centre c'est qu'il agit sur la distance réticulaire. Comment pouvoir admettre puisque la distance réticulaire dépend du traitement antérieur et de la préparation que toutes ces distances aient dans un échantillon donné simultanément la même valeur.

Dans ces conditions nous sommes en droit de conclure qu'au moins dans le cas des noirs de carbone et des charbons minéraux on a fait un usage abusif de la largeur des raies.

C'est pourquoi nous pensons que dans ces problèmes la largeur des raies n'est guère qu'un indice.

Diffusion centrale (2) (3) (4) (5) (6) (7). — Beaucoup de carbones amorphes ont un cliché de diffusion centrale et de plus des carbones amorphes qui donnent des clichés Debye identiques donnent des clichés différents de diffusion centrale. Il se trouve d'ailleurs souvent que la diffusion centrale varie comme certaines propriétés de ces corps.

Ainsi on sait que les carbones noirs pulvérulents sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc et qu'il existe des différences de qualité très grande suivant la façon dont les produits sont préparés.

Or il se trouve que ces noirs donnent des taches de diffusion particulièrement intenses : ce sont avec les charbons actifs les corps non métalliques qui m'ont donné les plus intenses clichés de diffusion centrale.

Si l'on considère différents noirs, ceux qui ont les meilleures qualités comme charges pour le caoutchouc ont la tache de diffusion centrale la plus intense pour un même temps de pose, une même épaisseur d'échantillon traversé, un même régime de fonctionnement du tube générateur de rayons X. Comme ces substances sont chimiquement les mêmes leur absorption du faisceau X est la même pour une même masse de substance traversée ; il est assez difficile de réaliser avec les poudres des tassages comparables ; aussi est-il bon pour avoir des résultats parfaitement comparables d'opérer de façon que la trace du faisceau monochromatique X qui vient impressionner le film derrière le cache donne sur chaque cliché le même noircissement et un noircissement homogène sur toute la longueur du spot. Lorsqu'on a un noircissement homogène sur toute la longueur du spot cela est dû à ce que la masse de substance traversée est la même quel que soit le point du faisceau considéré, il en résulte une diffusion identique tout le long du spot pour un angle de diffusion donné. Il est alors facile de comparer les noircissements de deux taches de diffusion centrale.

Il faut aussi se ramener à deux faisceaux de même intensité après traversée de l'échantillon car alors l'intensité de la diffusion est directement liée à l'aptitude à la diffusion de l'échantillon et on a éliminé ce qui pourrait être dû à des différences d'épaisseur réelle traversée et à l'intensité du faisceau X.

On constate alors que des noirs qui ont des « caractéristiques de diffusion » $\log I = f(\varepsilon^2)$ voisines peuvent diffuser le rayonnement X dans des proportions très variables.

Ceci se rencontre aussi bien avec des noirs de provenances différentes correspondant à des procédés de fabrications différents et des matières de base différentes, qu'avec des noirs provenant d'un même procédé de fabrication mais plus ou moins activés.

Ainsi la diffusion centrale permet d'obtenir les résultats suivants sur les noirs de carbone :

1) Existence d'un état divisé.

2) Ordre de grandeur de la taille des particules : taille de la micelle de carbone.

3) Caractéristiques de répartition des différentes tailles de particules.

En effet :

1) La diffusion centrale montre l'existence d'une phase ultradivisée (en particules d'un centième de micron et même moins) dispersée dans une phase de densité électronique différente.

2) La caractéristique $\log I = f(\varepsilon^2)$ peut indiquer vers les grandes tailles c'est-à-dire vers les plus petites valeurs de l'angle ε de diffusion la taille moyenne des plus grandes particules si cette courbe présente une branche suffisamment rectiligne.

3) De toutes façons la comparaison de deux caractéristiques renseigne sur la répartition comparée des tailles de micelles dans les deux échantillons et même l'allure d'une seule courbe renseigne sur l'état de division.

Simultanément les propriétés pratiques de ces poudres de carbone varient considérablement avec l'échantillon considéré. Cela nous amène à penser que la diffusion centrale permet de tirer deux nouveaux renseignements sur les noirs.

1) La caractéristique nous renseigne par sa courbure sur la taille moyenne des particules et l'étalement des tailles par rapport à cette taille moyenne du moins qualitativement. On définit ainsi une surface globale des particules.

2) La comparaison des noircissements nous renseigne sur le pouvoir diffusant comparé des échantillons. Si donc on prend des échantillons analogues de la même substance (ainsi deux noirs de carbone) de même densité apparente et formés de micelles de tailles semblables, le fait que l'un d'eux puisse diffuser notablement plus que l'autre conduit à penser qu'à côté de la surface globale des particules il faut considérer la surface libre des particules. En effet considérons les micelles qui ont absorbé du goudron et des hydrocarbures et se trouvent baignées non dans l'air mais dans un même milieu comprenant des molécules organiques. Le contraste de densité électronique (micelle, milieu voisin) sera beaucoup plus faible que pour les particules baignant dans l'air, donc ces particules enrobées d'hydrocarbures même peu denses diffuseront notablement moins et on peut penser qu'en première approximation seules les micelles libérées et bien isolées dans l'air participeraient à la diffusion centrale, de façon notable.

Donc pour des échantillons comparables comme il vient d'être défini l'importance de la diffusion est liée à l'importance de la *sur-*

face libre par rapport à la surface totale des particules. L'activation a pour but de dégager les surfaces des particules et d'augmenter la surface libre.

Echantillons étudiés. — *Noirs de carbone pulvérulents.*

	Cliché	Pose
	—	—
Noir de méthane (carbon black)	2	1 heure
	14	30 minutes
	51	1 heure
	75	15 minutes
Noir d'acétylène 1 actif.	3	1 heure
	4	30 minutes
Noir d'acétylène 2A.	18	1 heure
2B.	79	30 minutes
2C.	80	1 heure
2D.	81	1 heure
Noir de naphtalène	54	1 heure
	74	15 minutes
Noir activé 1	76	15 minutes
	77	30 minutes
	16	40 minutes
2	26	1 heure
3	23	1 heure
4	9	1 heure
Noir de fumée	87	15 minutes
Noirs divers pour caoutchouc H	88	30 minutes
	89	15 minutes
M. . . .	86	15 minutes
(102-103-104-105-106-106 *bis* : voir chap. V)		
Poudre de charbon de bois	121	1 heure
Charbons de cornue A	28	1 heure
B	29	1 heure
C	33	1 h. env.
Coke métallurgique.	24	1 heure
Carbone G1	31	1 h. 10
Carbone G2	32	1 heure

L'étude de la diffusion centrale de ces échantillons rapprochée de celle des graphites montre tout d'abord :

1) que certains graphites bien cristallisés donnent une diffusion centrale plus importante que des carbones noirs amorphes ne donnant même comme cliché Debye que quelques raies très larges donc présentant un très mauvais état de cristallisation ;

2) et également, dans un autre sens, que des noirs de carbone donnent des raies Debye rares et larges et des clichés de diffusion centrale très intense.

Donc pour le carbone il n'y a pas de rapport entre le cliché Debye, le nombre et la largeur des raies et l'intensité de la diffusion centrale.

C'est ainsi le cas des échantillons A et B suivants :

A, graphite artificiel C1
B, noir d'acétylène 2D.

Par contre deux noirs d'acétylène présentant sensiblement le même cliché Debye peuvent donner comme dans le cas choisi deux clichés de diffusion centrale très différents. Il s'agit évidemment de noirs d'acétylène préparé différemment (1 actif et 2D par exemple).

Comparaison des carbones amorphes entre eux. — 1. Tous les carbones amorphes ne donnent pas des diffusions centrales notables.

En particulier un charbon de bois et des noirs d'acétylène ont donné des diffusions très faibles alors que dans les mêmes conditions de pose (épaisseur de l'échantillon, intensité du faisceau incident, durée de la pose) on obtient avec d'autres échantillons de belles diffusions.

Ainsi les échantillons 2B et 2D ont donné les diffusions indiquées sur le diagramme ci-joint. L'échantillon 2B était pulvérulent, l'échantillon 2D formait des blocs petits, durs. Ils étaient produits dans le cracking thermique de l'acétylène qui accompagne partiellement sa polymérisation vers 600°.

2. Par contre les carbones amorphes sont parmi les substances non métalliques étudiées par l'auteur donnant les plus intenses diffusions centrales.

3. La diffusion centrale variant avec l'échantillon choisi est une caractéristique nouvelle de l'échantillon.

Ainsi dans une réaction où se produisent des carbones amorphes il est possible de distinguer des états de division différents par la seule diffusion centrale.

Nous en donnerons trois exemples :

1) Cas des noirs activés ;
2) Cas de carbones activés ;
3) Cas de carbone de cracking.

1. *Cas des noirs activés.* — Un cylindre de matières carbonées (brai, carbone amorphe) étant soumis à l'activation, la diffusion centrale distingue nettement le produit de la zone superficielle, de ceux du cœur, du bâtonnet.

D'où comparaison des clichés 16 et (23-26-9).

2. *Cas des carbones activés.* — Considérons un charbon de bois avant et après activation. Les diffusions sont très différentes : très

faibles dans le charbon de bois ordinaire, notables sur le même échantillon après activation.

3. *Cas de carbone de cracking.* — Il est général que le cracking d'hydrocarbures s'accompagne de dépôt de carbone. Ce carbone peut avoir à son tour une action sur la réaction. Il est intéressant de noter que là encore la diffusion centrale n'est pas la même pour les échantillons.

Les échantillons 2A, 2B, 2C, 2D proviennent d'une décomposition

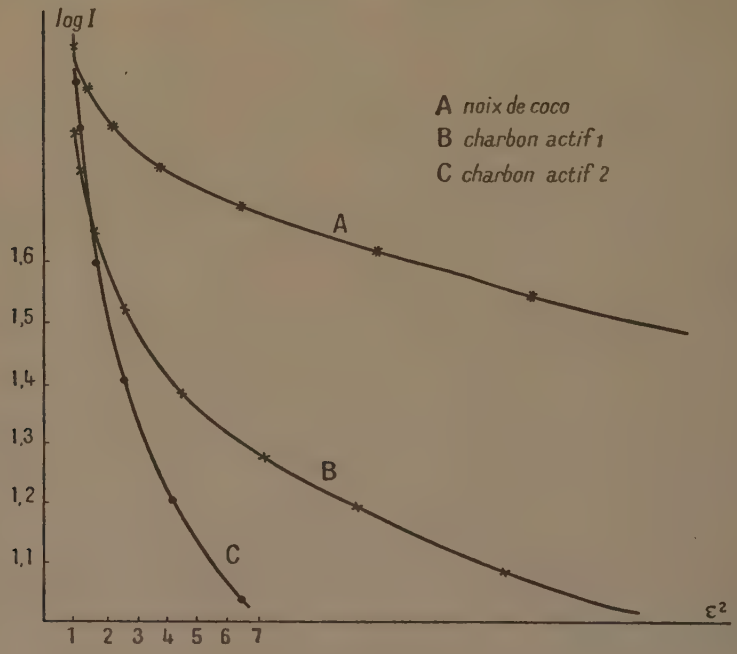

Fig. 10B.

d'acétylène à 600° en présence d'un catalyseur et correspondent à des échantillons prélevés dans des portions différentes du tube. Parfois d'ailleurs l'aspect même de l'échantillon différait, 2B et 2C étaient des poudres, 2D un bloc dur du type charbon de cornue.

Charbons actifs. — Les charbons actifs sont généralement des charbons de bois activés soit à chaud par des gaz de gazogène, soit par des agents chimiques (chlorure de zinc, etc.), on obtient une masse de carbone assez poreuse douée d'une grande surface et pouvant grâce à cette surface très développée avoir des propriétés particulières telles que d'absorber les gaz, etc.

On constate que les charbons actifs sont l'un des groupes de corps présentant le phénomène le plus intense de diffusion centrale des rayons X.

Lorsqu'on examine ainsi un charbon de bois avant et après activation on constate que la diffusion faible du charbon de bois ordinaire fait place à une diffusion beaucoup plus forte.

Selon la nature du bois et de l'activation on obtient des diffusions très différentes comme le montrent les trois caractéristiques ci-dessous reproduites.

A est un charbon de noix de coco.

B et C deux charbons de bois différemment activés.

On voit que :

1) chaque charbon a une caractéristique différente ;

2) le charbon de noix de coco contient des pores remarquablement fins (beaucoup plus fins que tout ce que l'observation au microscope peut révéler), ce qui explique sa grande rétentivité et par conséquent son emploi dans les cartouches de masques à gaz où on lui demande non de fixer beaucoup de gaz nocifs mais de ne laisser s'échapper peu à peu que la plus minime partie d s gaz absorbés (grande rétentivité).

On trouve pour les pores des rayons moyens de giration de l'ordre de 20 à 25 Å et il y en a beaucoup de plus petits comme l'indique la forme étalée de la tache de diffusion et par conséquent la forme aplatie de la majeure partie de la caractéristique (fig. 10B).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Corriez. — *Thèse Paris*, 1937.
(2) P. Krisnamunti. — *Indian J. Phys.*, 1930, **5**, 475-488.
(3) S. B. Hendrichs. — 7 Krist., 1932, **83**, 503-504.
(4) B. E. Warren. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 551-555.
(5) B. E. Warren. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 885.
(6) B. E. Warren. — *J. Appl. phys.*, 1937, **8**, 645.
(7) Biscoe et B. E. Warren. — *J. Appl. Phys.*, 1942, **13**, 364-371.
(8) Corriez. — *Thèse Paris*, 1937, 35.

CHAPITRE III

LES CHARBONS MINÉRAUX. ÉTUDE PAR LA MÉTHODE DEBYE-SHERRER

Echantillons étudiés. — Nous avons étudié une gamme très variée de combustibles minéraux solides, allant depuis des péranthracites jusqu'à des lignites peu évolués.

Nous avons choisi :

24 houilles et anthracites.

10 lignites.

Les anthracites étaient :

1) Péranthracite.

2) Anthracite.

3) Anthracite des Alpes (La Mure).

Houilles anthraciteuses cellulosiques :

4), 5), 6) Echantillons provenant de l'Escarpelle et situés dans différentes proportions de la couche.

Ce sont des houilles anthraciteuses cellulosiques formées d'un vitrain pratiquement pur avec de rares débris ligneux presque totalement gélifiés. Ces houilles appartiennent au Westphalien inférieur.

Du Westphalien supérieur nous avons les échantillons :

7) Lens, siège 4, veine Dusouich.

8) Courrières, siège 13, veine Sainte-Barbe (c'est à-dire Dusouich).

9) Liévin, siège 7, veine Alfred.

Ce sont des houilles grasses ligno-cellulosiques formées de tissus ligneux abondants avec de fins lits de vitrain ; parfois ces lits de vitrain atteignent quelques millimètres.

Nous avons aussi :

10) Crespin, Nord.

11) Liévin, siège 3, veine Dusouich renversée.

12) Liévin, siège 5, veine Dusouich.

Ce sont des charbons gras de cuticules présentant de nombreuses cuticules de feuilles, séparées par des lits assez minces de l'ordre de 2 mm. de vitrain.

Enfin dans une même veine, la 4e veine de la fosse 7 à Nœux, on a prélevé les échantillons :

13) A 0,80 m. du toit. Charbon gras de cuticules.

14) A 0.40 m. du toit. Charbon de spores, présentant une bande de vitrain de 1 cm. 1/2 dans laquelle l'échantillon a été prélevé.

15) A 0,30 m. du toit. Charbon de spores avec fins lots de vitrain de 1 mm. d'épaisseur.

16) Au toit. Charbon de spores présentant en outre quelques cuticules et de rares débris ligneux.

Dans les houilles stéphaniennes nous avons au stéphanien moyen les échantillons :

17) Anthracite de Meisseix dans le Puy-de-Dôme formé de très rares débris ligneux presque totalement gélifiés donc pratiquement de vitrain pur.

18) Charbon lignocellulosique de Langeac (Chadernac en Haute-Loire) présentant de nombreux débris ligneux à divers degrés de gélification et de fins lits de vitrain.

19) Charbon de cuticules de la couche du Soleil à Roche-La

Molière-Firminy (Loire), cuticules empilées avec quelques microspores formant des lits mats séparés par des lits de vitrain.

Au stéphanien supérieur :

20) Charbon de spores : microspores en traînées dans une pâte abondante provenant de la couche du Ban à Roche-La Molière-Firminy (Loire), et l'échantillon :

21) de houille provenant d'Epinac (Saône-et-Loire). Puits des Barbottes, Chouche de Molloy, c'est un charbon ligno-cellulosique avec de nombreux débris de bois assez gélifiés et des lits de vitrain importants allant jusqu'à 2 cm. d'épaisseur.

Cette analyse pétrographique faite selon la technique de A. Duparque est due à M. le Professeur Pruvost.

Nous avons également examiné des houilles dont nous n'avons pas déterminé la structure pétrographique; en particulier, les échantillons :

22) veine E ;

23) veine I ;

24) veine A

du Tarn, qui sont des houilles gonflant beaucoup lors de la cokéfaction.

Nous avons étudié aussi une gamme étendue de lignites français. Lignites très peu évolués :

25) Lignite d'Hostens (Gironde), lignite récent, très peu évolué, d'aspect terreux contenant dans la mine une grande quantité d'eau de l'ordre de 50 à 60 o/o brunissant lorsqu'il sèche.

Il renferme une notable quantité d'acides humiques extractible par la soude diluée.

On y rencontre des morceaux de bois parfaitement conservés et souvent de grandes dimensions (plus de 50 cm. de long) et des morceaux de charbons de bois de plusieurs centimètres.

26) Lignite de la Forêt d'Othe (Yonne), lignite analogue au précédent.

Lignites beaucoup plus évolués :

27) Lignite de La Serre (Dordogne).

Ce lignite contient aussi des morceaux de charbon de bois de plusieurs centimètres où l'on peut voir le sens des fibres.

28) Lignite de Manosque (Basses-Alpes). Couche 10.

Assez riche en goudron lors de la distillation.

29) Lignite des Pyrénées, noir, luisant, fortement laminé par suite d'un plissement de la couche.

30) Lignite du Minervois.

31) Lignite de Sosnovice.

32) Lignite de Saint-Lon (Landes).

33) Lignite de Celas (Gard).

34) Lignite des Bouches-du-Rhône.

A ces échantillons moyens, nous devons ajouter les échantillons particuliers suivants :

35) Bois fossile contenu dans le lignite d'Hostens, c'est un bois très fibreux.

36) Bois fossile contenu dans le lignite de la forêt d'Othe.

37) Charbon de bois (fusain) contenu dans le lignite d'Hostens.

38) Charbon de bois (fusain) contenu dans le lignite de la Serre.

39) Résine fossile en morceaux ayant parfois plusieurs centimètres de côté provenant d'un lignite des Pyrénées.

Enfin nous avons cokéfié un bon nombre de ces échantillons ; quelques-uns ont été déshydratés et réhydratés et certains soumis à l'extraction dans un soxhlet par le mélange à volumes égaux benzène-alcool éthylique et par la pyridine. Nous avons également fait certains traitements que nous indiquerons par la suite.

En résumé, nous avons examiné les divers types d'anthracites, de houilles et de lignites. Nous avons donc examiné la majeure partie des combustibles minéraux solides.

En effet, nous n'avons écarté que :

a) les tourbes, car elles contiennent encore trop de parties végétales peu transformées ou bien une substance humique voisine de celle des lignites jeunes (échantillons 25 et 26) ;

b) les schistes bitumineux, car ils sont un type très différent de combustibles et contiennent souvent de 80 à 90 o/o de substances minérales ;

c) les asphaltes et bitumes naturels qui sont des corps que l'on rattache plutôt aux pétroles, ainsi que les calcaires asphaltiques dont le nom explique la composition ;

d) les cires fossiles comme l'ozocérite ;

e) enfin certaines variétés sapropéliennes assez rares de charbons d'origine très particulière comme les cannel-coals et les bogheads.

Structure et composition des charbons minéraux. — Le problème pétrographique a été résolu finalement par A. Duparque en utilisant l'étude de surfaces polies, par le microscope sur le banc métallographique de Le Chatelier.

Ainsi les houilles et les lignites sont généralement formés de fines couches superposées d'aspects différents ; toutefois certains lignites peuvent présenter de gros blocs de la même matière.

La matière de ces couches, qui n'atteignent parfois que quelques millimètres, est appelée en France, selon leur nature, fusain, vitrain, durain, clarain. Le fusain est un charbon de bois fossile ; le vitrain est un gel à peu près pur ; le durain et le clarain sont des gels contenant des inclusions de débris végétaux organisés (spores, débris ligneux, etc.).

L'étude des houilles par les solvants (principalement la pyridine) permet de séparer un résidu abondant insoluble et un extrait frac-

tionnable en particulier par le chloroforme et l'éther de pétrole. Ces différentes fractions formées de corps non chimiquement définis, ont reçu des noms différents (2).

Pour les lignites, le fractionnement consiste à extraire un « bitume » formé d'un mélange de « cires » et de « résines », par action d'un solvant organique, généralement le mélange en volumes égaux de benzène et d'alcool éthylique, puis à traiter par une liqueur diluée alcaline (soude étendue) le résidu, pour en extraire les « acides humiques » sous forme de sels alcalins solubles. Le résidu insoluble est presque toujours la partie la plus abondante surtout dans les lignites évolués du midi de la France (3).

A côté des substances organiques se rencontrent de l'eau et des matières minérales ; ces dernières après calcination forment les cendres.

Charbons et molécules. — La substance organique du charbon est à peu près totalement de formule et de structure inconnues. Seuls quelques hydrocarbures aromatiques ont été identifiés dans l'extrait benzénique de certaines houilles (4), ainsi que quelques esters dans les cires de lignite (5) (6).

D'ailleurs, seule une faible partie de ces matières organiques est solubilisable et c'est pourquoi les charbons apparaissent comme des corps typiquement solides avec l'ensemble des propriétés et des conséquences que nous avons exposées dans les premiers chapitres.

Les substances extraites par un solvant ont de trop grosses molécules pour avoir pu être bien étudiées.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude par les rayons X de ces substances, en utilisant successivement les deux méthodes, des spectres de poudre Debye et de la diffusion centrale.

Charbons et spectres Debye. — Depuis les travaux de Mahadevan (7) plusieurs études ont eu lieu avec l'aide des rayons X sur les charbons et les corps qui en dérivent tels que les cokes et les produits humiques.

P. Corriez (8) a étudié les anthracites et les paranthracites. Tout récemment H. E. Blayden, J. Gibson et H. L. Riley (9) ont étudié divers charbons et tout particulièrement les modifications des cristallites, mesurées à partir des élargissements des raies, lorsque ces charbons sont pyrolysés.

Patry (10) a étudié des lignites et des bois fossiles contenant encore de la cellulose.

Au sujet des produits humiques, nous noterons après les travaux de Sedletzky et de Kunowsky (11), ceux de Jodl (12) et de Mlle Ganz (13) ; ces travaux ont montré que les produits humiques tirés des charbons, comme les acides humiques artificiels tirés des phénols et de la lignine, présentaient dans leurs clichés Debye quel-

ques raies qui étaient les raies principales du graphite. Mlle Ganz, en fractionnant les acides humiques tirés d'un lignite jeune, montra que les différentes fractions ne donnaient pas le même spectre X et n'étaient donc pas identiques.

Problèmes examinés avec la méthode Debye.

A. — *Diagramme Debye d'un charbon.* — Un anthracite, une houille, un lignite un peu évolué, présentent en gros le même type de cliché formé de quelques anneaux très larges (2,3 ou 4) au voisinage de la position des raies les plus intenses du graphite. A ce sujet, nous n'avons trouvé de raies de la cellulose que dans les lignites jeunes contenant du bois fossile non encore complètement transformé en fusain. Nous sommes en accord avec les travaux de Mahadevan et de Corriez ; mais nous pensons que Patry (10) a trop augmenté l'importance des charbons contenant encore des restes cellulosiques, car les deux échantillons indiqués, qu'ils soient d'Hostens ou de Laluque, proviennent d'une même formation géologique (formation ligniteuse des Landes du Nord en opposition à la formation nettement plus ancienne des Landes du Sud : Saint-Lon) ou à des formations analogues (comme celle de la forêt d'Othe dans l'Yonne) ; à part ces cas, nous n'avons jamais retrouvé quelque chose de semblable dans l'ensemble des anthracites, houilles et lignites un peu évolués Pour nous, la présence de restes cellulosiques visibles sur les diagrammes Debye, reste limitée aux lignites peu évolués d'aspect tourbeux et contenant des morceaux roux de bois fossile non transformé en fusain.

B. — *La bande* γ. — Certains auteurs (9) ont signalé une bande vers 4,5 Å. Comme nous avions constaté une bande dans cette position ou un élargissement de raie jusqu'à cette position, nous avons été amenés à supprimer tout support étranger et au lieu d'opérer avec une poudre de charbon agglomérée sur une fine tige de pyrex (nous ne disposions pas de verre de Lindemann) nous avons utilisé le fait que les charbons sont suffisamment amorphes pour tailler des pointes dans le bloc même de charbon. Nous n'opérions alors qu'avec du charbon pur.

Dans ces conditions, nous avons examiné les échantillons 25, 31, 32, 27 de lignites et 4, 5, 6, 9, 11, 13, 17, 19, 20 de houilles et d'anthracites.

Nous n'avons encore observé aucune raie correspondant à cette distance réticulaire ; il est arrivé seulement que l'épaisseur des pointes objets ait entraîné un élargissement des autres bandes.

Nos observations prouvent seulement qu'un certain nombre d'anthracites, de houilles et de lignites ne présentent pas de bande

vers 4,5 Å, mais il reste possible que cela se rencontre chez quelques échantillons. Dans ce cas il faut remarquer que 4,5 Å correspond à la distance qui sépare deux anneaux de sucre lorsqu'un groupe méthyl ou CH_2OH vient se placer en dehors des plans entre les deux anneaux, ou lorsque les anneaux sont gauches.

Ainsi :

Graphite distance des plans 3,4 Å.

Carbone amorphe distance des plans variable, mais pouvant être de l'ordre de 3,6 Å.

Acide ascorbique, épaisseur 3,6 Å, donc plan.

Par contre le mannose, l'arabinose et le xylose ont des molécules formées par un anneau très légèrement gauche d'épaisseur 4,5 à 4,6 Å. Aussi, dans les cas où l'on rencontre effectivement une bande vers 4,5 Å peut-on l'expliquer par la présence de courtes chaînes carbonées à un ou deux atomes de carbones qui sortent des plans des anneaux pseudo-graphitiques et qui s'intercalent entre eux en provoquant un écartement local jusqu'à une distance voisine de 4,5 Å ou par une franche structure gauche des cycles.

C. — *Influence du degré d'évolution du charbon et rôle de la cokéfaction.* — Nous n'avons pas trouvé de différences nettes entre les diagrammes Debye selon l'état du charbon et souvent même après cokéfaction. Nous devons signaler les études de Mahadevan, de Corriez et de H. L. Riley sur ces sujets. On a beaucoup utilisé à cet effet la mesure des largeurs de raies ; mais pour ces mesures les réserves que nous avons faites lors de l'étude des carbones amorphes sont encore valables au moins en partie. Aussi les mesures déjà faites sur les largeurs de raie suffisent à indiquer les grandes lignes des variations rencontrées.

D. — *Traitement des charbons par les solvants.* — H. E. Blayden, Gibson J., Riley H. L. (9) ont étudié des houilles traitées. Nous avons également examiné des lignites traités par le mélange benzène-alcool et par la pyridine et nous avons obtenu des clichés identiques.

Constituants particuliers des charbons

1) *Résine.* — Des échantillons de lignite pyrénéen contiennent des morceaux séparables brun clair d'aspect différent du reste du charbon : ce sont des morceaux de résine fossile.

Leur diagramme Debye a donné des anneaux très analogues à ceux donnés par la colophane et différents de ceux du carbone amorphe surtout par l'anneau central le plus intense.

2) *Fusain.* — On désigne sous ce nom de petits fragments de charbon de bois inclus dans le charbon. Alors qu'il s'agit de fragments assez petits dans les houilles, nous avons rencontré dans des lignites d'âge différents de gros morceaux de fusain où le sens des fibres du bois était très facilement visible.

Mahadevan avait déjà examiné du fusain de houille. Nous avons surtout étudié du fusain de lignite et nous avons obtenu des résultats très voisins de ceux de Mahadevan. C'est-à-dire qu'une certaine orientation subsiste parfois, mais on ne trouve plus de raies de la cellulose et uniquement les anneaux des charbons.

Fusain d'Hostens en tige :

Intensité de la raie	Distance réticulaire en Å	
Très faible et floue . .	1,22	
Assez forte	2,08	avec un léger aspect de fibre par renflement équatorial.
Forte.	3,55	

On ne distingue aucun indice d'orientation privilégiée dans le fusain de la Serre.

3) *Bois fossile.* — Dans certains lignites récents et peu évolués on rencontre des morceaux de bois fossile brun enrobés dans le reste du lignite mais très distincts du reste de la pâte. Ces morceaux de bois peuvent atteindre de grandes dimensions et former de véritables troncs d'arbre.

On a ainsi trouvé les diagrammes suivants obtenus en prenant de petits blocs de bois, dont la grande longueur placée perpendiculairement au faisceau de rayon X et parallèlement à la plaque photographique était prise dans la direction des fibres de bois.

Ces diagrammes présentent une nette structure de fibre. Ainsi on a avec du bois fossile d'Hostens un très net diagramme de fibre avec les raies suivantes :

Intensité de la raie	Distance réticulaire en Å
Assez forte	5,75
Très forte	3,85
Assez faible.	3,1
Assez forte	2,61
Très large	2,1, etc...

Ce bois a été calciné et on a obtenu les résultats :

Calcination à 295° dans le vide :

Intensité des raies	Distance réticulaire en Å
Assez forte	5,75
Très forte	4,0
Assez faible	3,1
Assez forte	2,61
Très large	2,1

Calcination à 347° dans le vide :

Intensité des raies	Distance réticulaire en Å
Anneau	3,65
Bande moyenne	2,10

Ce qui concorde avec les résultats que nous avons exposés au chapitre VII sur la calcination de la cellulose.

Produits humiques. — Les produits humiques étudiés sont souvent des acides humiques extraits des masses humiques par un traitement alcalin. Une conversion des sels alcalins par un excès d'acide chlorhydrique flocule une gelée à 95 o/o d'eau formée des acides humiques. Ces acides séchés forment une gelée noire raccornie insoluble dans l'eau.

Avec tous les acides humiques, comme avec tous les sels alcalins obtenus sous forme d'une gelée dure et noire après dessiccation, nous n'avons obtenu que des diagrammes de corps amorphes donnant des bandes voisines des principales raies du graphite.

L'acide humique ordinaire est insoluble dans l'eau et une très petite fraction seulement est soluble dans l'alcool éthylique et est appelée acide hymatomélanique.

Mais par action ménagée de l'acide azotique il est possible d'obtenir un acide beaucoup plus soluble dans les substances organiques. Voici comment on opère (14) :

On laisse à froid pendant un quart d'heure un mélange d'acide humique et de six fois son poids d'acide azotique cinq fois normal, puis on les fait réagir à 60° pendant une demi-heure. Après refroidissement on dilue, on essore et on lave.

Le rendement atteint 100 o/o de la substance de départ. Le produit est soluble dans l'acétone en présence d'un petit peu d'eau. Une grande partie de cet acide est soluble dans l'alcool éthylique absolu. On obtient aussi par cette attaque nitrique une fraction importante de produits noirs humiques solubles dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Duparque. — *Thèse Lille*, 1933.
(2) P. Baud. — *Traité de chimie organique.* Masson, **4**, 677; R. Illingworth. — *Fuel Sc. a. Prac.*, 1922, **1**, 213.
(3) H. Brusset. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 109.
(4) A. Pictet. — *Ann. Chim.*, 1918, **4**, 9.
(5) Tropsch et Stadler. — *Brennstoff Chem.*, 1934, **15**, 201.
(6) Holde et Breyberg. — *Brennstoff Chem.*, 1934, **15**, 311.
(7) Mahadevan. — *Ind. Journ. of Phys.*, 1929, **4**, part II, 79.
(8) P. Corriez. — *Ann. Comb. Liquides*, 1934, **9**, 925.
(9) H. E. Blayden, J. Gibson et H. L. Riley. — Proceedings of conference on the ultra-fine structure of coals and coke, held at the Royal Institution, London, 1943.
(10) Patry. — *Chimie et Industrie*, 1941, **45**, 3 *bis*, 263.
(11) Sedletzky et Kunowsky. — *Kolloïde K.*, 1938, **73**, 90.
(12) R. Jodl. — *Brennstoff Chem.*, 1941, **22**, 217 et 1942, **23**, 259.
(13) Mlle E. Ganz. — *Ann. de Chimie.*
(14) W. Fuchs. — *Die Chemie der Kohle.* Berlin, Springer, 1931, 201.
(15) M. Mathieu. — *Thèse Paris*, 1936, 62.
(16) Astbury et Marwick. — *Nature London*, 1931, **62**, 127.

CHAPITRE IV

LES CHARBONS MINÉRAUX. ÉTUDE DE LA DIFFUSION CENTRALE

En 1934, P. Corriez (1) notait sur les clichés des anthracites et des péranthracites une diffusion générale pour les petits angles de diffraction, observée déjà par Mahadevan sur les charbons. Il indiquait que cette diffusion est d'autant plus intense et étalée que le volume de gaz extrait par chauffage du combustible est plus considérable. Mais à cette époque la nature de cette diffusion des rayons X était mal connue et diversement interprétée.

En 1943, nous publions un premier travail sur l'étude des taches de diffusion centrale produites par des lignites et des houilles (2). En Angleterre, D. P. Riley (3) a également indiqué et étudié quelques taches de diffusion centrale.

Depuis nous avons développé notre étude (4). Nous allons donc examiner les résultats obtenus dans les différents groupes de charbons.

Nous suivrons le même plan qu'au chapitre précédent.

1) *Diffusion centrale d'un charbon.* — La majeure partie des charbons étudiés a donné une diffusion centrale appréciable quoique souvent assez faible. Il est certain que l'examen des charbons minéraux par la méthode de diffusion centrale nécessite un dispositif très lumineux et bien réglé de façon à ne pas avoir de diffusion parasite à vide; car la diffusion par les charbons est, de toutes celles que nous avons étudiées, la plus délicate à obtenir correctement.

Nous avons toujours observé une tache de diffusion centrale : mais pour deux échantillons l'un de lignite, l'autre de houille nous n'avons eu qu'une très faible diffusion; dans un autre cas de lignite de nature particulière, à cassure très conchoïdale nous n'avons même pas observé de diffusion centrale (2).

Cette diffusion centrale est due à l'état micellaire des charbons.

La faible intensité de la diffusion centrale correspond à une faible différence de densité électronique entre la substance formant les micelles de charbon et la substance intermicellaire. Un grand nombre de noirs de carbone et même de graphites donnent des diffusions centrales beaucoup plus intenses, cela tient à ce que pour le charbon naturel le contraste micellaire a lieu entre des substances carbonées assez semblables alors qu'avec les noirs de carbone et les graphites la différence de densité électronique porte sur du carbone et de l'air. Cette opinion est confirmée par les résultats obtenus par action des solvants.

Nous avons toujours obtenu avec les différents échantillons des taches de diffusion du même type variant uniquement par l'intensité diffusée pour un rayonnement incident donné ou par l'allure de la caractéristique correspondante. Mais nous devons signaler un phénomène particulier rencontré par D. P. Riley (3). Il a en effet observé un anneau de diffusion aux petits angles avec trois charbons gallois très différents puisque l'un est une houille à coke et un autre un anthracite.

Influence du degré d'évolution du charbon. — Sans observer de loi très nette nous devons constater que des lignites nous ont donné d'assez fortes diffusions centrales et que des charbons évolués ont donné plus souvent des diffusions faibles. Il semble que la diffusion est plus intense avec les charbons peu évolués (bien que nous ayons signalé précédemment deux cas de lignite qui ne suivaient pas cette règle).

Cette tache de diffusion est souvent étroite. Nous avons de plus observé avec plusieurs lignites d'une part et avec plusieurs houilles, d'origine et de nature pétrographique différentes, une même courbe caractéristique. Cette identité des caractéristiques $\log I = f(\varepsilon^2)$ entraîne non seulement l'identité du rayon de giration moyen des micelles, mais aussi l'identité de la répartition des tailles de micelles autour de la valeur moyenne.

Pour un certain nombre de houilles et de lignites nous avons trouvé un rayon de giration moyen d'une cinquantaine d'angströms.

Rôle de la cokéfaction. — Pour certains lignites et certaines houilles l'intensité générale de la tache de diffusion centrale est plus grande avec le coke qu'avec le charbon originel, bien qu'on opère avec le même temps de pose, la même épaisseur de l'échantillon et

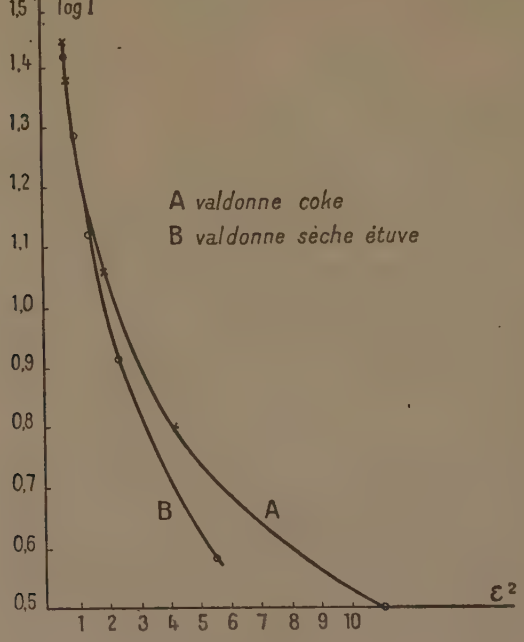

Fig. 11B.

des tassages de poudre comparables. Ceci montre que la cokéfaction a souvent pour effet d'augmenter le contraste micellaire.

Pour six échantillons de charbon (deux lignites et quatre houilles) qui avaient donné des clichés de diffusion centrale assez intenses pour pouvoir être analysés au microphotomètre, on a pu comparer les caractéristiques d'un coke et du charbon initial correspondants.

On sait que pour comparer deux caractéristiques on peut faire glisser l'une d'elles le long des axes log I. On constate alors qu'on peut faire coïncider toutes les parties supérieures des caractéristiques pour un coke et le charbon correspondant et qu'alors, la partie de la caractéristique du coke correspondant aux angles de diffusion les plus grands du cliché se trouve être située au-dessus de la caractéris-

tique du charbon naturel. Comme cette partie de la courbe est principalement due aux petites particules micellaires, nous en déduirons que la cokéfaction dans les cas observés conserve une partie de la structure micellaire initiale et produit aussi une fragmentation de l'autre partie des micelles. Ceci explique que dans le coke l'importance des petites micelles soit plus forte que dans le charbon originel. Les deux graphiques ci-joints ont trait à deux lignites et à leurs cokes (fig. 11B et 12B).

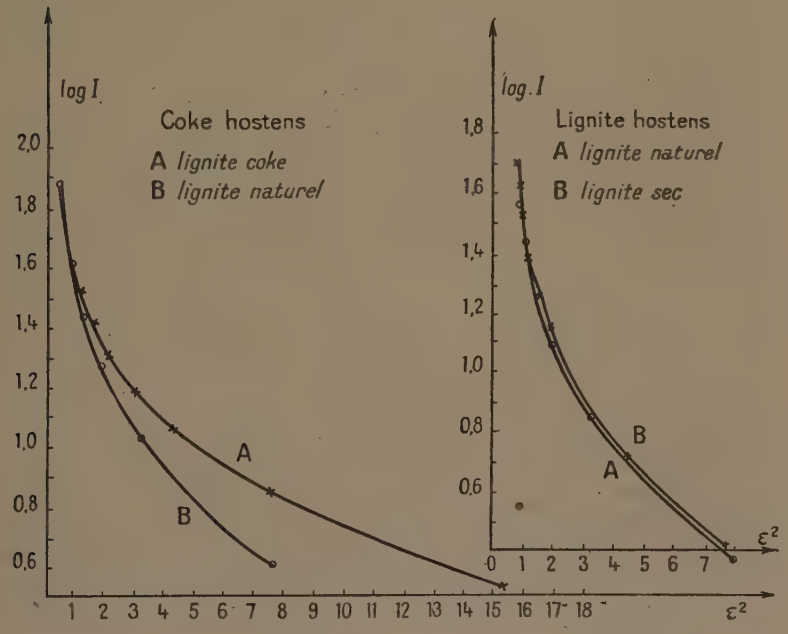

Fig. 12B.

Fig. 13B.

Déshydratation et traitement des charbons par les solvants. — La déshydratation des lignites ne modifie pas la tache de diffusion. La caractéristique du lignite d'Hostens avant et après déshydratation est la même (fig. 13B).

En traitant un lignite par un solvant organique on obtient une même caractéristique avant et après le traitement, mais les valeurs absolues des intensités diffusées sont plus élevées après le traitement. On en déduit que le bitume est intermicellaire, puisque la disparition du bitume augmente la différence de densité électronique entre la micelle humique et le milieu environnant, sans faire varier sa taille.

Constituants particuliers. — Du bois fossile d'un lignite jeune (d'Hostens) a donné une diffusion centrale, dont la caractéristique est pratiquement assimilable à celle du même lignite.

Produits humiques. — Des dérivés humiques ont été préparés à partir des lignites jeunes. On a fabriqué l'acide humique et des sels alcalins en particulier de l'humate d'ammonium.

L'acide humique peut être examiné sec ou pâteux, car il forme une pâte avec l'eau avant d'avoir été desséché. Il a toujours donné une diffusion centrale. Et il se trouve que la caractéristique de l'acide humique est très voisine de celle du lignite d'origine, ce qui confirme la nature humique des micelles du lignite.

L'humate d'ammonium sec ou pâteux (il forme alors une gelée un peu élastique) donne nettement une diffusion centrale. Sa caractéristique traduit un état très hétérodispersé. Par contre, la solution assez étendue de ce sel d'ammonium ou du sel correspondant de sodium n'a donné aucune diffusion. Ce qui confirme que l'état micellaire varie avec la concentration et s'accorde bien avec le caractère de colloïde d'association des humates.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Corriez. — *Ann. Courb. Lignites*, 1934, **9**, 925.
(2) H. Brusset, J. Devaux et A. Guonier. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, 152-154.
(3) D. P. Riley. — Proceedings of a conference on the ultra-fine structure of Coals and Cokes, held at the Royal Institution London, 1943.
(4) H. Brusset. — *C. R.*, 1947, **224**, 1426.

CHAPITRE V

STRUCTURE DES CHARBONS

Des études précédentes on peut déduire l'essai suivant de synthèse sur la structure des charbons.

A. — *Les bases expérimentales.* — 1° Depuis les travaux de Duparque (1925-1933) qui avaient été précédés pour certaines variétés particulières de charbons par ceux de E. Bertrand et Renaud, nous

savons que les divers lits élémentaires des combustibles solides (vitrain, clarain, durain, fusain) sont formés soit d'une sorte de charbon de bois (fusain), soit d'une gelée vitreuse contenant des quantités variables de débris végétaux diversement gélifiés. Ces résultats sont valables tant pour les anthracites et les houilles que pour les lignites. Ainsi connaissons-nous les hétérogénéités et les structures des charbons pour les dimensions supérieures au demi-micron (5 000 Å).

2° L'étude des clichés Debye-Scherrer de diffusion des rayons X par les poudres de charbons montre un diagramme de gel très voisin de celui d'un liquide et contenant une ou deux des raies principales du graphite, mais ces raies sont très larges : ceci nous donne à l'échelle de quelques angströms l'arrangement moyen des atomes ; ceux-ci ont une disposition en lamelles superposées contenant quelques structures hexagonales de carbones comme dans le graphite.

3° L'analyse de la diffusion centrale d'un rayonnement X monochromatique correctement défini montre que tous les charbons (lignites, houilles, anthracites) ont une structure micellaire correspondant à un rayon variable, mais ayant une cinquantaine d'angströms en moyenne, et qu'il existe une légère différence de densité électronique entre les micelles et le milieu environnant.

4° L'ensemble des propriétés connues des charbons qui semble s'accorder avec la théorie proposée forme un lot important de données qu'un lien général doit pouvoir réunir et interpréter.

B. — *Les structures précédemment proposées.* — 5° Peu de structures ont été proposées car les bases expérimentales sont récentes et ont laissé subsister jusqu'à nos études par la diffusion centrale un immense domaine inconnu : sa structure de gel vitreux n'apportant par ailleurs aucune possibilité d'explication précise car ce sont précisément ces solides qui sont les moins bien connus comme nous l'avons vu précédemment.

Toutefois, nous pouvons noter quelques théories de structure.

6° Sans remonter à Buffon qui considérait que quelques substances dures « telles que les schistes bitumeux, les charbons de terre », ne sont que des terres végétales ou limoneuses plus ou moins imprégnées de bitume, nous indiquerons que la plupart des structures proposées pour les combustibles reposait surtout sur des hypothèses relatives à leur formation. D'ailleurs ces schémas grossiers ne peuvent représenter des « structures » avec le sens que l'on attribue actuellement à cette figuration de la matière.

Tout récemment H. E. Blayden, J. Gibson et H. C. Riley (1943) ont, en se basant sur le résultat de clichés Debye-Scheerer, admis l'existence d'empilements désordonnés de feuillets de graphite de faibles dimensions.

Or, ce schéma est trop simple. Il ne tient pas compte de la structure

révélée par la diffusion centrale dont la connaissance commençait alors à se faire jour ; il illustre uniquement l'interprétation de la structure à l'échelle de quelques angströms.

C. — *Structure proposée pour les charbons.* — A l'échelle supérieure à 5 000 Å les micrographies faites au banc Le Chatellier et les interprétations qu'en a données Duparque expliquent complètement la structure des charbons. A plus grande échelle l'observation de lits généralement superposés et de nature différente complète ces connaissances.

Il nous faut donc préciser la structure des charbons depuis quelques angströms de distance jusqu'à 5 000 Å.

Nous considérons la structure du ciment vitreux amorphe qui entoure des débris gélifiés de végétaux ; dans la mesure où ces débris sont bien gélifiés et où l'incarbonisation est avancée, leur structure est très voisine de celle du ciment vitreux.

Cette gelée de base est formée de micelles que révèle l'étude des rayons X diffusés au voisinage de la raie centrale. Ces micelles sont de tailles diverses allant d'une quarantaine à 200 Å de diamètre. Elles sont formées elles-mêmes par la réunion de pseudo-cristallites humiques (de substance carbonée) à arrangement graphitoïde. Cet arrangement résulte des données à très courtes distances (quelques angströms) des clichés ordinaires Debye-Scherrer.

Ainsi les molécules d'acides humiques dans les lignites jeunes s'empilent, sans être toutes identiques, en cristallites où les cycles hexagonaux de carbone font apparaître une structure graphitoïde grossière : l'imperfection de la structure tient aux petites dimensions de la molécule d'acide humique qu'entourent des groupes oxygénés phénoliques et acides et qui, en son intérieur a des irrégularités dans l'arrangement hexagonal de ces atomes de carbone par suite de la présence d'hétérocycles oxygénés.

L'irrégularité des molécules entraîne une légère irrégularité de l'empilement des petits feuillets humiques. Ceci explique la largeur des quelques raies Debye données par les charbons et limite dans les trois dimensions de l'espace l'arrangement graphitoïde des atomes de carbone. Il y a empilement de quelques molécules humiques acides de dimensions limitées elles aussi (diamètre d'une vingtaine d'angströms). Enfin, la perturbation apportée sur les bords de l'arrangement par la moindre symétrie qui y règne (comme sur toute surface de petit cristal) limite encore la régularité de ces petits cristallites. Par contre, la grande intensité de ces raies floues et le fait qu'elles sont seules (hormis les raies fines et faibles des impuretés minérales) montrent que cet arrangement est le seul qui existe à petite distance dans les charbons et qu'il s'y rencontre partout à cette échelle (Je fais abstraction de structures fibreuses de cellulose ren-

contrées dans quelques cas particuliers et pour des lignites très jeunes).

Ces cristallites sont assemblés dans des micelles (révélées par la diffusion X centrale) de tailles très diverses produisant ainsi une structure très hétérodispersée où les micelles s'échelonnent entre des diamètres allant de 40 à 200 Å et même davantage. Ces micelles sont dues à la juxtaposition des cristallites humiques précédents, ce qui explique qu'elles forment des éléments de densité électronique assez homogène; mais un seul cristallite ne peut former chaque micelle et correspondre à des raies Debye plus nombreuses et plus fines car les molécules humiques sont diverses et leurs groupements oxygénés périphériques entraînent au bord de leur empilement une petite perturbation locale qui gêne la continuation d'un arrangement-plan très régulier au delà des limites d'une seule molécule. Il en résulte des cristallites assez semblables mais légèrement désorientés les uns par rapport aux autres dont l'empilement de quelques unités suivant chacune des trois directions de l'espace définit la micelle élémentaire de charbon.

Le fait que cette diffusion centrale est faible et tout particulièrement beaucoup moins intense qu'avec les charbons actifs qui ne donnent pourtant pas de clichés de diffusion Debye plus riches en raies, tient à ce que ces micelles humiques sont entourées dans le cas des charbons naturels d'une substance carbonée assez voisine, mais plus irrégulière et n'ayant pas la même nature chimique donc présentant une densité électronique différente. De même que la partie organisée et cristallisée des fibres de cellulose est souvent entourée d'une zone de cellulose amorphe, c'est-à-dire plus désordonnée la micelle élémentaire de charbon va être limitée par une zone encore moins régulièrement ordonnée de substance charbonneuse, où les actions perturbatrices d'irrégularités de structure allant en s'ajoutant, produiront un plus grand désordre des éléments de matière carbonée. Par ailleurs, la surface des micelles va concentrer, par effet de surface, les impuretés carbonées de nature non humique (petites molécules organiques, cire, résines, substances humiques différentes, constituants saprépoliens). En effet, c'est dans les surfaces de séparation que se concentrent les impuretés et cela a même été utilisé dans les séparations par les mousses. Enfin, on sait que la couche de passage qui entoure toute particule colloïdale est une zone typiquement hétérogène où les propriétés varient continûment d'un point à un autre à travers la couche.

Cette concentration des impuretés en surface de la micelle accroît de plus la tendance au désordre moléculaire et ainsi la différence de densité électronique avec le cœur de la micelle élémentaire de charbon.

Ainsi on comprend qu'on puisse par l'effet du désordre molécu-

laire accroissant une légère hétérogénéité de constitution, déceler des micelles légèrement différenciées d'une zone carbonée qui les baigne, sans que l'analyse par fractionnement élémentaire des charbons un peu évolués ait pu caractériser des différences chimiques fondamentales entre les différentes fractions obtenues (fig. 14B).

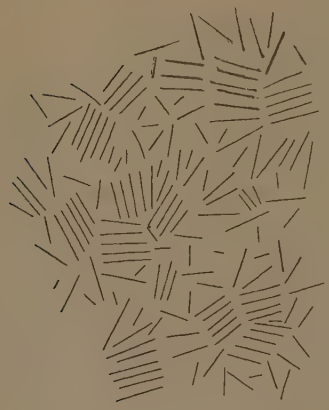

Fig. 14B. — Schéma d'organisation d'un charbon. Les traits représentent les sections des molécules par un plan.

C'est cet amas de micelles baignant dans un ensemble de particules carbonées un peu plus hétérogènes et moins bien ordonnées (ce qui va de pair) parfois traversées de canaux submicroscopiques qui forme le gel vitreux fondamental des charbons.

Les éléments de cette théorie de la structure des charbons étant posés il reste à démontrer qu'elle explique les faits connus d'une part et que les propriétés des charbons qui s'en déduisent sont conformes aux phénomènes observés : ceci tant à l'échelle amicroscopique que révèlent les rayons X qu'à l'échelle macroscopique classique des propriétés physiques et chimiques.

Propriété des charbons et structure micellaire

A. — *L'incarbonisation.* — On constate que les charbons issus de la fossilisation de matières végétales présentent des degrés d'évolution différents suivant l'âge et les circonstances. Toutefois, avec le temps une évolution se produit dans la matière carbonée et un départ d'oxygène se produit. Il est très vraisemblable que nous sommes en présence de réactions très lentes dont la matière du charbon est le siège — de même que le charbon actif est le siège à la température ordinaire d'une oxydation très lente.

Ces transformations de décomposition des éléments oxygénés s'accompagnent du départ de gaz simples, H_2O, CO, CO_2, CH_4, et, des regroupements atomiques suivant de nouveaux liens de valence s'établissent :

a) Comme ces regroupements se font sur place la cristallisation graphitoïde s'améliore peu : ce qui fait que les clichés de diffusion Debye sont à peine plus riches et nets avec les anthracites qu'avec les houilles et les lignites. D'où les faibles différences constatées par les clichés X Debye.

b) Par contre, sous l'effet de l'évolution de la matière carbonée, la différence avec les micelles et la substance environnante décroît et les anthracites et houilles maigres ont des clichés de diffusion centrale moins intenses que les lignites.

c) Comme ces réactions se font en phase solide avec départ de gaz simples et recombinaisons atomiques sur place, la structure primitive en cristallite et micelle varie peu au cours de l'incarbonisation et les micelles d'anthracite sont hétérodispersés comme ceux des lignites avec une gamme de tailles très analogues.

d) On comprend ainsi qu'avec l'incarbonisation disparaisse le caractère oxygéné des substances simples extraites et que l'on puisse même extraire des houilles des composés hydrocarbonés qui n'existent pas dans les lignites; de plus les substances typiquement solides augmentent par suite de l'établissement de liaisons tridimensionnelles de valence de plus en plus nombreuses entre feuillets humiques.

B. — *La carbonisation.* — La pyrogénation des combustibles est une transformation fort pratiquée qui a donné lieu à une industrie importante. Lorsque la température ne dépasse pas 500° à 600° on a un résidu que l'on nomme un semi-coke. Lorsque la pyrogénation se fait à haute température et atteint 900° à 1 000° on a un coke comme résidu. Cette pyrolyse est accompagnée de départ de gaz et de produits condensables.

L'analyse des clichés de diffusion centrale renseigne sur les transformations de structure du solide.

Que la cokéfaction se produise après la fusion passagère (cas des houilles à coke et grasses) ou avec un simple frittage ou même sans la moindre fusion apparente, le résultat à l'échelle micellaire est la fragmentation d'une partie des micelles. Ce qui fait que le coke contient les mêmes grandes micelles que le charbon de départ mais une plus grande proportion de petites micelles.

Enfin, dans le cas des lignites jeunes la cokéfaction accroît la différence de densité entre micelles et substance amorphe environnante.

La fragmentation des micelles et la non-apparition de plus grandes micelles montrent que le phénomène de pyrolyse affecte l'ensemble de la substance et augmente parfois la zone carbonisée désordonnée par un morcellement de micelles sans produire d'augmentation des zones organisées. Enfin, dans le cas des charbons peu évolués le départ de petites molécules dans la zone extra-micellaire peut augmenter la diminution de densité de cette zone.

C. — *Dissolution, peptisation et fusion.* — Ces phénomènes affectent la région extra-micellaire. La dissolution par les solvants organiques n'intéresse que les charbons jeunes et on a vu que l'effet micellaire après extraction au mélange benzène-alcool était accru; mais cette

dissolution partielle n'entraîne ni transformation micellaire, ni modification du cristallite.

La peptisation par les huiles lourdes de distillation s'explique par la séparation des micelles après adsorption des produits lourds dans la couche de passage et l'on conçoit que ces produits assez voisins des produits de la zone intermicellaire s'y adsorbent bien et peptisent. La peptisation peut aussi porter sur des paquets de micelles.

La fusion des houilles est due à une peptisation passagère par les produits de cracking de la zone intermicellaire. Fusion passagère car à la température où ce phénomène se produit, cette couche peptisante continue à évoluer sous l'effet de son cracking, et entraîne une prise en masse par suite de recombinaison atomique. Enfin, on conçoit par ce mécanisme que ni la majorité des lignites, ni les anthracites et houilles maigres ne présentent cette fusion passagère.

D. — *L'activation.* — L'activation crée un état micellaire très dégagé, très contrasté avec le milieu qui le baigne mais ne correspond pas à des cristallites mieux organisés comme le montrent les clichés Debye, donc l'activation comporte un dégagement des micelles graphitoïdes obtenus après cokéfaction par gazéification de la zone moins dense et plus hétérogène intermicellaire où les gaz et les autres agents d'activation peuvent s'introduire et agir en rongeant la substance carbonée jusqu'à la limite plus compacte de moindre désordre des cristallites. Ainsi aux canaux microscopiques et submicroscopiques créés par des fissurations de la substance carbonée et son dégazage lors de la cokéfaction, s'ajoutent des canaux amicroscopiques entourant la majeure partie des micelles et faisant apparaître une notable surface.

La recristallisation des cristallites de pseudo-carbone amorphe au-dessus de 1 000° diminue l'activité des charbons en détruisant les centres actifs. De même la graphitisation en surface lors de la cokéfaction à haute température est très défavorable aux qualités absorbantes des charbons.

E. — *Formation de graphite.* — L'agitation thermique des atomes ne permet une meilleure cristallisation des atomes de carbone que bien au-dessus de 1 000°. Simultanément les atomes étrangers distillent et leur élimination fait disparaître un obstacle à la régularité des arrangements de carbone graphitoïde.

En résumé on voit que l'emploi conjugué de la diffusion produite par les charbons avec le rayonnement X tant sous un très faible angle (diffusion centrale) que sous des angles quelconques (clichés ordinaires Debye-Scherrer) permet d'établir un schéma de structure assez complet pour aller depuis l'arrangement de quelques atomes jusqu'aux arrangements micellaires du gel vitreux que révèle l'observation au microscope. Ce schéma coordonne les quatre principaux

groupes de phénomènes observés sur les charbons (évolution, carbonisation, dissolution, peptisation et activation) et nous semble un élément de travail pour une continuation des recherches sur les charbons.

Il paraît ainsi que cette structure, s'appuyant sur des méthodes nouvelles et sur des notions précisées de molécules et d'ensembles atomiques tridimensionnels apporte un lien logique entre des phénomènes divers relatifs à un groupe important de substances colloïdales encore mal connues.

CONCLUSION

Devant la difficulté rencontrée jusqu'ici lorsqu'on veut définir chimiquement la substance de certains solides amorphes, nous avons été amenés à analyser dans les premiers chapitres, notre connaissance des corps solides.

Nous avons été ainsi amenés à préciser l'importance que prend de plus en plus la connaissance de l'état physique des corps surtout avec les matières qui ne peuvent exister qu'à l'état solide.

Dans ces corps, nous avons constaté que la notion de base de la chimie, la molécule, atteint souvent les limites de validité de sa définition.

Aussi, dans le chapitre suivant, nous avons précisé les caractéristiques des réactions en phase solide et analysé les différents types de réaction des solides.

Puis, nous avons examiné les différentes catégories de grosses molécules et ce que deviennent les substances lorsque les limites d'un domaine moléculaire ne sont plus susceptibles d'être déterminées ; de telles substances sont dites supermoléculaires ; et nous avons examiné la notion d'isomérie dans les grands ensembles atomiques.

Ensuite dans les chapitres IV et V, nous avons examiné les méthodes d'étude par les rayons X.

Dans le chapitre IV nous avons décrit les opérations effectuées lors d'une étude de diffusion centrale et précisé les notions de micelle et de cristallite que de telles études introduisent.

Puis au chapitre suivant, nous avons examiné le rôle du temps de pose sur le cliché de diffusion centrale, nous avons montré comment il était possible en opérant avec des temps de pose différents, d'obtenir une caractéristique $\log I = f(\varepsilon^2)$ plus complète qu'avec une seule pose, ainsi que la cohérence des résultats moyennant certaines précautions.

Après avoir ainsi examiné les notions et les méthodes que nous

aurions à utiliser, nous avons exposé la partie expérimentale des travaux.

Nous avons rapidement montré que la diffusion centrale permettait de préciser la structure de certains corps solides :

a) elle permet de caractériser l'état de division d'une gelée d'hydrate cuivrique ou d'un gel de silice ;

b) elle montre l'existence d'une microporosité dans une terre d'infusoire, à une échelle bien inférieure à ce que montre actuellement le microscope électronique ;

c) elle permet de comparer l'état de division d'argiles colloïdales.

Nous avons ensuite précisé la réaction topochimique de calcination des hydrates de carbone et tout particulièrement de la cellulose, et nous avons pu fixer l'existence d'un point d'effondrement de sa structure vers 300°. La calcination de la cellulose se compose essentiellement de deux réactions différentes :

1° Une réaction concernant la structure avec modification de la composition ;

2° Un effondrement de la structure cellulosique avec apparition d'une structure de carbone amorphe qui se précise pendant que la composition finit de varier.

Ainsi nous avons précisé le rôle du temps de pose dans une méthode nouvelle d'étude par les rayons X qui nous a permis de découvrir et de caractériser un certain nombre de propriétés de solides assez divers.

Dans une deuxième partie de ce travail nous avons étudié les solides typiques que sont les carbones et les charbons minéraux.

Nous avons d'abord examiné le carbone avant d'entreprendre l'étude des charbons minéraux car ces études ont des liens très forts entre elles.

Au chapitre premier nous avons constaté que si quelques graphites vrais artificiels pouvaient présenter des raies d'épaisseur un peu différentes, le plus grand nombre des graphites artificiels et quelques graphites naturels présentaient une notable diffusion centrale.

Nous donnions ainsi un exemple d'un corps très pur (spectrographiquement pur dans un cas), très bien cristallisé et donnant une intense diffusion centrale (dans certains cas, une des plus intenses diffusions rencontrées). Nous avons interprété ce phénomène par une microporosité.

Le chapitre II a été consacré aux carbones amorphes, nous avons remarqué que la largeur des raies Debye — très souvent utilisée — dépendait simultanément de deux paramètres indépendants (dimensions du cristallite, hétérogénéité des distances réticulaires) et n'avait généralement pas, dans le cas des noirs de carbone, d'interprétation simple. La diffusion centrale est dans ce domaine une grandeur de première importance, permettant d'expliquer et de prévoir

certaines propriétés tant des noirs pulvérulents que des charbons actifs.

Puis, nous avons étudié les charbons minéraux. Nous n'avons pu établir de liens entre les diverses variétés pétrographiques et une grandeur variable observable aux rayons X.

Les rayons X nous ont donné assez constamment un même type de diagramme classique et lorsque nous avons opéré avec des pointes taillées dans le charbon même pour ne pas introduire de substances étrangères, nous n'avons pas obtenu de raie ou de bande vers 4,5 Å (impuretés minérales mises à part).

Nous avons trouvé un phénomène d'orientation privilégiée chez quelques fusains, mais seuls les bois fossiles récents, tirés de lignites peu évolués nous ont donné, avec effet de fibre également, un diagramme de cellulose.

Analysant la diffusion centrale produite par les charbons qui est généralement assez faible et nécessite pour son étude un dispositif lumineux et bien réglé, nous avons constaté que la caractéristique d'un charbon variait avec le charbon choisi et aussi lors d'un traitement par un solvant organique.

Enfin ce lien entre la diffusion centrale et ces réactions topochimiques des charbons, nous a permis de proposer une théorie de la structure des charbons minéraux.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les composés lamellaires du graphite.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 octobre 1947.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur,

CH. MAUGUIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Président du Conseil,

J. CABANNES.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 866, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 946. — 10-1948.